Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Margaretha Plüss
aus Basel.

Basel 1915.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1915.

Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Margaretha Plüss

aus Basel.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Basel 1915.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1915.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 26. April 1915.

Prof. Dr. J. Landmann
Dekan.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548801_0100

Inhalt.

Inhalt

A. Einleitung 1
I. Viskosität und Konstitution 1
II. Bisherige Viskositätsmessungen an Metallen 2
III. Gründe für die Durchflußmethode 3
IV. Ziel der vorliegenden Untersuchung 4
B. Methode 5
I. Die Apparatur 5
1. Kapillarapparat 5
2. Thermostat 7
3. Thermometer 9
II. Gang der Versuche 9
1. Absolute Bestimmungen 9
a) Eichung des Apparats 9
b) Zeitbestimmung 10
2. Relative Bestimmungen 11
III. Präzision 13
1. Fehlerquellen und Korrektionen 13
2. Genauigkeit der Messungen 15
a) Absolute Bestimmungen 15
b) Relative Bestimmungen an reinen Metallen 15
c) Relative Bestimmungen von Legierungen 16
C. Viskosität reiner Metalle 16
I. Resultate 16
1. Reines Quecksilber 16
2. Reines Zinn 18
3. Reines Wismut 20
II. Temperaturabhängigkeit der Reibung reiner Metalle 22
1. Quecksilber 22
2. Zinn 22
3. Wismut 23
D. Legierungen 24
I. Zusammensetzung 24
II. Prüfung des Prozentgehalts 24

III. Dichtebestimmung 26
1. Der Apparat 26
2 Berechnung 27
3. Prüfung der Methode 28
4. Ergebnisse 29
IV. Viskosität 31
1. Versuchsmethode 31
2. Resultate 31
a) Allgemeines 31
b) System Blei-Zinn 33
c) System Zinn-Wismut 34
d) System Blei-Antimon 35
V. Rückschlüsse auf die Konstitution der Legierungen 36
VI. Parallele mit anderen Schmelzen und Lösungen 38
E. Zusammenfassung 40
Nachtrag 41

Zur Kenntnis der Viskosität und Dichte geschmolzener Metalle und Legierungen.

Von M. Plüss.

Mit 11 Figuren im Text.

A. Einleitung.

I. Viskosität und Konstitution.

Die neueren Untersuchungen über Viskosität bezwecken zum größten Teil, Aufschlüsse über den Zusammenhang der inneren Reibung mit anderen physikalischen Daten oder mit der chemischen Konstitution der betreffenden Körper zu finden. Während man nach Clausius die Viskosität von Gasen und sehr verdünnten Lösungen in einfachster Weise aus Größen der kinetischen Gastheorie berechnen kann, sind für homogene Flüssigkeiten und konzentrierte Lösungen bisher keine allgemeinen Beziehungen gefunden worden.

Nach Henry[1] nimmt in Lösungen die Viskosität mit abnehmendem Molekularradius zu.

A. E. Dunstan[2] und O. Faust[3] kommen jedoch auf Grund zahlreicher Messungen an Flüssigkeitsgemischen zum Schluß, daß die Viskosität bei Assoziation größer, bei Zerfall der Komplexe kleiner wird. Bei Flüssigkeiten wächst im allgemeinen die Fluidität d. h. der reziproke Wert der Viskosität mit steigender Temperatur; nach Bingham und Harrison[4] soll die Fluidität-Temperaturkurve für nicht assoziierte Flüssigkeiten linear verlaufen. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten und der bisher ermittelten Beziehungen der Viskosität zu anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften findet sich in Smiles-Herzog[5]: „Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften". Bezüglich der inneren

[1] *Compt. rend.* **145**, 1415; *Phys. Chem. C. B.* I. (1908), 515.

[2] *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817; **87** (1905), 11; **91** (1907), 83; *Proc. Chem. Soc.* **23** (1907), 19.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **66** (1909), 1. 238; *C. B.* (1909), 1. 1686.

[5] Verlag von Th. Steinkopff, Leipzig u. Dresden 1914.

Reibung von Salzschmelzen und der dabei angewandten Meßtechnik verweise ich auf die Arbeiten von R. Lorenz und H. Kalmus[1] sowie auf diejenige von Goodwin und Mailey.[2]

II. Bisherige Viskositätsmessungen an Metallen.

1. Feste Metalle.

Die Viskosität fester Metalle scheint im Gegensatz zu Flüssigkeiten mit steigender Temperatur zuzunehmen. Guye[3] und seine Schüler fanden nach der Torsionsmethode bei festen Metallen mit sinkender Temperatur Abnahme der Reibung: bei -196^0 zeigten Gold und Magnesium wieder einen Anstieg der Viskosität, die anderen Metalle jedoch nicht.

Kurnakow[4] und seine Mitarbeiter erhielten nach der „Fließdruckmethode" von Trouton die Reibungskoeffizienten von acht plastischen Metallen; ihre Ergebnisse bilden eine Bestätigung von Maxwells Theorie der Viskosität und Elastizität fester Körper.

2. Flüssige Metalle.

Die soeben skizzierten Ergebnisse machten es neuerdings wünschenswert, auch die Viskosität flüssiger Metalle zu studieren, um so mehr, als bisher nur sehr wenige Eigenschaften der Metallschmelzen wie die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit und auch diese nur lückenhaft bekannt waren.

F. Koch[5] stellte 1881—83 sehr sorgfältige Versuche über die innere Reibung von Quecksilber an, die sich auf das Temperaturintervall von -21.4^0 bis $+340.1^0$ erstrecken. Die von ihm empirisch gefundene Formel für die Viskosität des Quecksilbers als Funktion der Temperatur wurde 1895 durch E. v. Schweidler[6] etwas modifiziert; beide Formeln sind Gleichungen dritten Grades. Schweidlers Versuche beziehen sich jedoch nur auf Temperaturen von 0^0—40^0; seine Viskositätskurve fällt mit steigender Temperatur etwas weniger als diejenige von Koch. Einzelne Werte der inneren Rei-

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 244.

[2] *Physical Review* **25** (1907), 469; **26** (1908), 28.

[3] Guye und Mintz, *Arch. sc. phys. et nat. Genève* [4] **26** (1908), 136. Guye und Frederickcz, *Compt. rend.* **149** (1909), 1066; Guye und Bercht, *Arch. sc. phys. et nat. Genève* **33**, 355; **34**, 535; **35**, 382.

[4] *Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik* (1914).

[5] *Wied. Ann.* **14** (1881), 1; **19** (1883), 857.

[6] *Wiener Akad. Ber.* [2a] **104** (1895), 273.

bung von Quecksilber wurden ferner von Warburg[1], Umani[2], Villari[3], West[4] und Th. Schmidt[5] bestimmt. Die meisten der genannten Forscher bedienten sich der Durchflußmethode von Poiseuille-Hagenbach[6].

Auf indirektem Wege bestimmte Ch. E. Fawsitt[7] die Viskosität von Quecksilber bei vier Temperaturen zwischen 65 und 216°. Seine Werte stimmen mit denjenigen von Koch bis zu 133° auf 0—1% überein, während der Wert für 216° um 6% höher liegt als der betreffende Kurvenpunkt von Koch.

Fawsitt war der erste, der auch andere flüssige Metalle als Quecksilber auf ihre Viskosität untersuchte. Er ließ kleine Scheiben aus Eisen, Platin oder Chamotte an einem etwa 1 m langen, feinen Draht in der Schmelze schwingen und bestimmte deren Viskosität aus der Oszillationsdauer. Der Apparat wurde zuerst mit drei Flüssigkeiten von großer Dichte und bekannter Viskosität geeicht und dann der Versuch in der Metallschmelze mehrmals wiederholt. So gelang es Fawsitt, die innere Reibung von geschmolzenem Zinn, Blei und Wismut festzustellen, während Versuche mit Kadmium, Zink und Kupfer mißlangen. Die Viskositätsmessung an Metallschmelzen ist nach Fawsitt „rather a difficult problem", da die geringste Oxydation der Oberfläche das Ergebnis beträchtlich erhöht; er gibt daher nur die tiefsten der gefundenen Werte an und mißt ihnen eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ bei.

Fawsitt untersuchte überdies Gemische von KNO_3 und $NaNO_3$ bei korrespondierenden Temperaturen (30° über dem jeweiligen Schmelzpunkt des Gemisches) und fand dabei für die eutektische Zusammensetzung ein Maximum der Viskosität. Die Dichte der untersuchten Substanzen wurde aus dem Gewichtsverlust eines in die Schmelze getauchten Platinkörpers berechnet.

III. Gründe für die Durchflußmethode.

Aus der Arbeit von Fawsitt geht hervor, daß die von ihm angewandte Methode große experimentelle Schwierigkeiten bietet und an Genauigkeit der Durchflußmethode prinzipiell nachsteht.

---

[1] *Pogg. Ann.* **140** (1870), 367.
[2] *Cim.* [4] **3** (1896), 151.
[3] *Ber.* **9** (1876), 1127.
[4] *Proc. R. Soc.* **86**a, 25, London.
[5] *Wied. Ann.* (1882), 683.
[6] *Pogg. Ann.* **109** (1860), 385.
[7] *Proc. Chem. Soc.* **24** (1908), 146; *Journ. Chem. Soc.* **93** (1908), 1299; *C. B.* II. (1908), 1760; *Proc. Roy. Soc.*, London **80** A. 290.

1. Während letztere auch absolute Bestimmungen erlaubt, können mit schwingenden Scheiben nur relative Messungen gemacht werden; für absolute müßten die Materialkonstanten des Drahtes und der Scheibe, ihre Dimensionen sowie diejenigen des Gefäßes bekannt sein. Auch dann würde sich die Berechnung der Viskosität auf hydrodynamischer Grundlage äußerst kompliziert und unsicher gestalten, da wegen der Kleinheit des Schmelzgefäßes große Korrekturen nötig wären, deren „Gewicht" nicht sicher zu bewerten ist.

2. Bei der Durchflußmethode ist prinzipiell eine sehr hohe Genauigkeit möglich, weil alle Korrekturen durch die Theorie streng begründet sind. Ihre Bedeutung ist leicht zu übersehen und in der Praxis, namentlich durch Thorpe[1] genau ausgewertet worden.

3. Die Oxydation der Schmelze wirkt bei der Methode von Fawsitt äußerst störend; er verwendete daher eine Schutzschicht aus Harz oder leichtschmelzenden Salzen, deren Einfluß auf das Schwingungsdekrement schwerlich genau zu bestimmen war.

Bei der Durchflußmethode ließ sich durch Einleiten von Wasserstoff die Oxydation in der Kapillare leichter verhindern, während die Beschaffenheit der Oberfläche im weiteren Gefäß keine Bedeutung hat.

Dagegen setzt die Durchflußmethode Anwendung eines Thermostaten voraus, der erlaubt, den ganzen Kapillarapparat auf konstante Temperatur zu erhitzen. Diese Bedingung konnte durch Konstruktion eines eigens zu diesem Zweck dienenden Thermostaten leicht erfüllt werden; aus den obigen Gründen wurde deshalb der Durchflußmethode der Vorzug gegeben.

IV. Das Ziel der vorliegenden Arbeit

war ein mehrfaches; es bestand in folgendem:

1. Viskositätsmessungen an reinstem „Kahlbaum"-Quecksilber anzustellen, die Art der Temperaturabhängigkeit zu prüfen und mit der Kurve von Koch zu vergleichen.
2. Die innere Reibung einiger geschmolzener Metalle, sowie deren Temperaturabhängigkeit zu bestimmen.
3. Die Viskosität einiger Legierungsreihen zu messen und, wenn möglich, Beziehungen zwischen der inneren Reibung und dem Zustandsdiagramm zu finden.

[1] *Phil. Trans.* [A] **185** (1894), 397.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Basel durchgeführt. Dem Vorsteher desselben, Herrn Prof. A. L. Bernoulli, der mir die Anregung dazu gab und der Arbeit stets großes Interesse bewies, möchte ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

B. Methode.

I. Apparatur.

1. Der Kapillarapparat.

Da bei der Durchflußmethode die genauesten Resultate zu erwarten waren, wurde diese für Metallschmelzen ausgearbeitet und zunächst ein Kapillarapparat aus schwer schmelzbarem Glas von geeigneten Dimensionen ausprobiert. Lorenz und Kalmus[1] bestimmten 1907 die Viskosität sehr zähflüssiger Salzschmelzen mit Hilfe eines gläsernen Apparates. An eine wagrechte, sehr enge Kapillare schloß sich ein kugelförmiges Gefäß, das oben eine etwas weitere mit einer Marke versehene Röhre trug. Diese wurde an die Luftpumpe angeschlossen, der Apparat evakuiert und dann in die Schmelze getaucht, so daß der äußere Luftdruck die Schmelze durch die Kapillare in das Gefäß trieb. Die Zeit vom Eintauchen bis zur Erreichung der Marke wurde abgelesen und daraus die Viskosität der Schmelze bestimmt. Für die leicht oxydierbaren Metallschmelzen eignete sich diese Anordnung jedoch nicht; wegen ihrer großen Dichten war es außerdem nicht nötig, Überdruck anzuwenden, wenn mit senkrechten Kapillaren gearbeitet wurde.

Nach einigen Versuchen wurden Kapillarapparate mit folgenden Abmessungen verwendet: Ein etwa 5 mm weites Glasrohr trug eine kugelförmige Erweiterung und ober- und unterhalb derselben je eine Marke. Etwa 1 cm unter der unteren Marke ging das Röhrchen in eine 20 cm lange Kapillare über. Das Volum der Kugel zwischen beiden Marken betrug 5—6 ccm, der Radius der Kapillare 0.015 bis 0.02 cm. Bei den Versuchen mit Quecksilber wurde die Kapillare mittels eines durchbohrten Gummistopfens in ein Fläschchen von etwa 20 ccm Inhalt eingesetzt, das etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt war. Während des Versuches betrug die mittlere Niveaudifferenz des Quecksilbers im Kapillarapparat und im Fläschchen etwa 21 cm; es floß also unter einem Druck von $2.7 \cdot 10^5$—$2.8 \cdot 10^5$ dyn

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 245.

aus. Bei Versuchen mit Metallschmelzen wurde das Fläschchen durch einen oben offenen Porzellantiegel ersetzt und die Kapillare mit etwa 1 mm hohen Glasfüßchen versehen, die den Boden des Tiegels berührten. Da Zinn und andere Metalle durch Spiegelbildung an den Röhrenwänden die optische Ablesung der Durchflußzeit

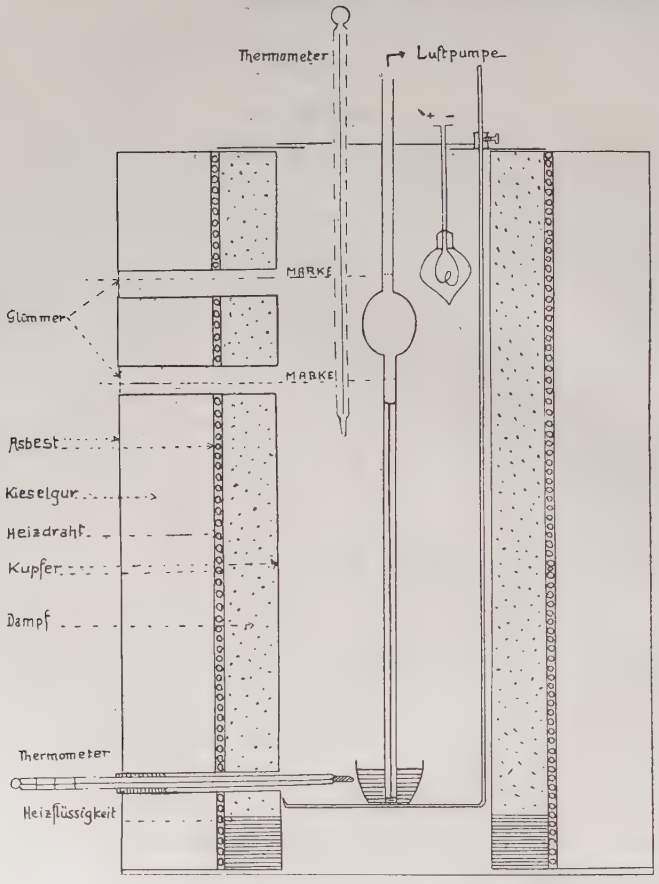

Fig. 1.

erschwerten, wurde der obere Teil des Apparates etwas abgeändert, um die Zeit auf elektrischem Wege bestimmen zu können. Das Röhrchen erhielt etwa 1 cm über der oberen Marke eine Erweiterung mit einem seitlichen Ansatz (Fig. 2). Mit Hilfe eines Stopfens aus Speckstein wurden in die Erweiterung zwei Nickeldrähte isoliert eingekittet; der eine reichte bis zur oberen Marke, während der andere bei der unteren endete. Der erste Draht wurde mit einem

Voltmeter und dem positiven Pol einer Batterie, der zweite mit einer elektrischen Glocke und demselben Pol verbunden, während ein dritter, in die Schmelze im Tiegel getauchter Draht zum negativen Pol führte. Wurde die Luftpumpe an das seitliche Ansatzrohr angeschlossen, so schaltete die in den Kapillarapparat hinaufgesogene Schmelze den Strom nacheinander in beiden Stromzweigen ein, und beim Zurückfließen zeigte das Zurückgehen des Voltmeters und das Verstummen der Glocke an, daß die Metalloberfläche je eine der Marken passiert hatte.

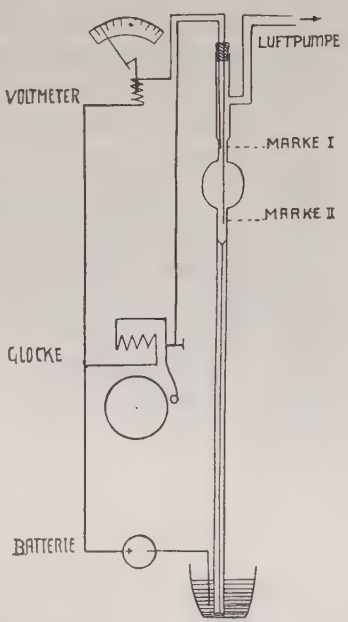

Fig. 2.

Wie ich später sah, haben Goodwin und Mailey[1], die mit Platinkapillaren arbeiteten, eine ähnliche Anordnung benutzt; statt Voltmeter und Glocke verwendeten sie ein Telephon mit Induktorium zur Zeitbestimmung

Bei Metallschmelzen hatte die elektrische Methode den Nachteil, daß selten mehrere Versuche nacheinander gelangen, da in der Kugel zurückbleibende Spuren von Metall die Isolation zwischen beiden Drähten vernichteten. Statt des längeren Nickeldrahtes wurde versuchsweise ein feiner Platinstift unterhalb der Kugel eingeschmolzen, dadurch bildeten sich jedoch Wirbel beim Ausfließen der Schmelze. Deshalb wurde, wenn immer möglich, die Durchflußzeit optisch abgelesen.

2. Der Thermostat.

Die Versuche mit Quecksilber bei 0^0 wurden in einem Gemisch von Eis und Wasser vorgenommen; weitere Versuche in einem Wasserbad von Zimmertemperatur. Bei Versuchen mit Metallschmelzen und mit Quecksilber von über 20^0 wurde ein nach Angaben von Herrn Prof. Bernoulli zu diesem Zweck konstruierter Thermostat benutzt (Fig. 1). Er bestand aus einem 40 cm hohen kupfernen Dampfkessel in Form eines Hohlzylinders, der oben zwei

[1] *Phys. Rev.* **26** (1908), 28.

Öffnungen für Kühler und Thermometer trug. Der Kessel wurde etwa 2 cm hoch mit Heizflüssigkeit gefüllt. Der äußere Durchmesser des Kessels betrug 17 cm, der innere 11 cm. Diese Abmessungen waren bedingt durch die Dimensionen des Kapillarapparates, von denen nicht stark abgewichen werden durfte, wenn sich die Versuchsfehler nicht beträchtlich vergrößern sollten. Der etwa 25 cm lange Durchflußapparat mußte von unten bis oben auf gleicher Temperatur gehalten werden; dies wurde erreicht durch elektrische Heizung des ihn umgebenden Dampfkessels. Die Windungen des Heizdrahtes an der Außenwand des Kessels waren so abgeteilt, daß er ganz oder nur teilweise eingeschaltet werden konnte. Dies ermöglichte kräftige Verdampfung der Heizflüssigkeit, ohne daß der Dampf im oberen Teil überhitzt wurde, oder sich zu stark abkühlte. So konnte der vom Hohlzylinder eingeschlossene Luftraum — bei geringen Abweichungen an den Enden — auf konstanter Temperatur erhalten werden, die 1—2° unter dem Siedepunkt der Heizflüssigkeit lag. Als solche dienten:

	Siedepunkt[1]
Äther	34.9°
Methylalkohol	66 °
Benzol	79.3°
Wasser	100 °
Xylol	136 °
Anilin	183 °
Toluidin	198.5°
Chinolin	237 °
Amylbenzoat	260.7°
Diphenylamin	302 °
Anthrazen	351 °.

Die Siedetemperatur des Diphenylamins konnte bei maximaler Belastung des Heizdrahtes mit 20 Amp. leicht erreicht werden; Anthrazen wurde durch Zuhilfenahme eines ringförmigen Gasbrenners zu starker Verdampfung gebracht.

Für Temperaturen über 350° wurden Versuche mit „Heraeus"-öfen von 30 und 60 cm Länge gemacht; bei beiden fiel jedoch die Temperatur von der Mitte nach den Enden zu stark ab, so daß nur ein wahrscheinlicher Mittelwert berechnet werden konnte. Beim „Heraeus"ofen mußte ferner die Durchflußzeit elektrisch bestimmt

[1] Landolt und Börnstein, Phys.-Ch. Tabellen.

werden, während beim Dampfthermostaten zwei Öffnungen in der Höhe der Marken sowie eine Glühlampe im Innern optische Ablesungen gestatteten. Diese Nachteile des „Heraeus"ofens beeinträchtigten die Genauigkeit und führten zur Wahl solcher Legierungen, deren Schmelzpunkt unter 350° lag, so daß ihre Viskosität im Dampfthermostaten mit konstanter Temperatur bestimmt werden konnte.

3. Thermometer.

Für Temperaturen bis 360° wurden von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichte Quecksilberthermometer verwendet und zwar mit Einteilung in $^1/_{10}$ und $^1/_{20}{}^0$ bis 100°, $^1/_5{}^0$ bis 200°, darüber mit $^1/_2$ Gradeinteilung und Stickstoffüllung. Temperaturen über 360° wurden mit einem Platinwiderstandsthermometer nach „Heraeus" bestimmt. An Stelle des bei Quecksilber verwendeten, wagrecht stehenden Thermometers (Fig. 1) wurde bei späteren Versuchen ein zweites Thermometer in die Schmelze selbst eingetaucht. Die Temperatur konnte durch die seitlichen Öffnungen abgelesen und dadurch noch genauer bestimmt werden als bei der ursprünglichen Anordnung.

II. Gang des Versuches.

Der beschriebene Apparat eignet sich sowohl für absolute, wie für relative Bestimmungen. Absolute Messungen wurden neben relativen an Quecksilber und Zinn durchgeführt, während experimentelle Schwierigkeiten geboten, sich für weitere Metalle und Legierungen auf die gleich genauen, relativen Bestimmungen zu beschränken.

1. Absolute Bestimmungen.

a) Eichung des Apparates.

Der mit Salpetersäure, Wasser und Alkohol gereinigte und gut getrocknete Kapillarapparat wurde zunächst geeicht. Das Volum der Kugel und der Radius der Kapillare wurden durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt.

Beispiel:

1. Volum der Kugel von Kapillare *A*:

Gefunden:	68.8219 g Hg	von 16°
	68.9389 g Hg	von 16°
	68.8131 g Hg	von 16°
Mittelwert:	68.8679 g Hg	von 16°

Spez. Gewicht von Hg von 16° = 13.55604
Volum der Kugel = 5.655 ccm

2. Radius von Kapillare A:

Gefunden:	0.1539	g Hg von	16^0
	0.1538	g Hg von	16^0
	0.1541	g Hg von	16^0
	0.1537	g Hg von	16^0
Mittelwert:	0.15387	g Hg von	16^0

$$r = \sqrt{\frac{0.15387}{\pi . l . s}} = 0.014933 \text{ ccm},$$

wobei l = Länge der Kapillare
s = Spez. Gewicht des Hg von 16^0.

Die Länge der Kapillare und ebenso die Niveaudifferenz im Röhrchen und im Tiegel vor und nach dem Durchfließen wurden mit dem Kathetometer gemessen.

Beispiel:

Länge der Kapillare A	19.116	cm
Druckhöhe h vor dem Durchfließen	24.4	cm
Druckhöhe h nach dem Durchfließen	18.9	cm
Mittlere Druckhöhe	21.65	cm

b) Zeitbestimmung.

Der kalibrierte und nochmals gereinigte Apparat wurde zur Kontrolle einer Viskositätsmessung von Quecksilber bei Zimmertemperatur unterzogen, deren Ergebnis mit den im Intervall von 16—20° zahlreich vorliegenden Angaben der oben genannten Forscher auf 0.2—0.8% übereinstimmte. Abweichungen ließen sich stets auf minimale Fehler — Resttröpfchen — bei der schwierigen Radiusbestimmung zurückführen und konnten durch deren Korrektur beseitigt werden.

Für die Quecksilberbestimmungen bei 0° wurde die Kapillare nebst einem zweiten Röhrchen zum Ausgleich des Luftdrucks wasserdicht in das Quecksilberfläschchen eingesetzt und 1—2 Stunden in Eiswasser gestellt. Für Messungen bei höheren Temperaturen wurde das Metall im Innern des Thermostaten mit diesem zugleich erhitzt, nach dem Schmelzen die Kapillare eingetaucht und der ganze Apparat auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Quecksilberkugel des Thermometers befand sich neben dem oberen Ende der Kapillare; ein zweites neben oder in dem Tiegel endigendes Thermometer diente zur Kontrolle.

Auf den Metallschmelzen bildete sich trotz Einleitens von CO_2 oder H_2 in den Thermostaten zeitweilig eine Oxydhaut. Um die Fehlerquelle auszuschließen, wurde während des Einsenkens der

Kapillare ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die letztere geleitet, um das Eindringen von Oxydpartikelchen zu verhindern, und sodann der Apparat bis zur Evakuation unter schwachem Überdruck gelassen. War die Temperaturkonstanz erreicht, so wurde mit der Luftpumpe das flüssige Metall in die Kugel gesogen bis 2 cm über die obere Marke. Während es unter Atmosphärendruck wieder ausfloß, wurde mit Hilfe einer Stoppuhr der Durchgang des Meniskus durch die Marken auf $^1/_5$ sek. genau bestimmt. Die ganze Durchflußzeit betrug 100—300 sek.

Jeder Versuch wurde bei derselben Temperatur mindestens dreimal wiederholt; die einzelnen Zeitablesungen stimmten für Quecksilber auf $\pm$ 2 Zehntelsekunden überein, z. B.:

Kapillare *A.*	Quecksilber von	18.2°	18.6°
	Abgelesen:	280.8 sek.	281.0 sek.
	„	281.6 „	281.0 „
	„	281.6 „	281.0 „
	„	281.6 „	
	Mittelwert:	281.4 sek.	281.0 sek.

Kapillare *C.*	Quecksilber von	180°	262°
	Abgelesen:	176.0 sek.	168.0 sek.
	„	176.2 „	168.0 „
	„	176.2 „	167.8 „
	„	176.2 „	167.8 „
	Mittelwert:	176.15 sek.	167.9 sek.

Somit betrugen die Abweichungen vom Mittelwert höchstens 5 pro Mille. Außerdem zeigt der Vergleich der Versuche mit Quecksilber von 18.2° und 18.6°, wie genau der Temperaturkoeffizient der Viskosität sich auch bei kleinen Temperaturdifferenzen ermitteln läßt.

Auch beim Zinn war die Übereinstimmung der Durchflußzeiten bei gleicher Temperatur durchaus befriedigend, z. B. Durchflußzeiten für Zinn bei 296°:

Abgelesen:	156.2	sek.
„	155.2	„
„	156.4	„
Mittelwert:	155.66	sek.

2. Relative Bestimmungen.

Versuche mit Wismut und Blei zeigten anfangs bei Wiederholung ganz unstetige, im allgemeinen wachsende Resultate. Die Kapillare verstopfte sich oft schon beim ersten Durchfließen. Da sorgfältig gereinigte Apparate zur Anwendung kamen, mußte die Verunreinigung auf Oxydation der Metallschmelzen beruhen. Ein-

leitung von Wasserstoff verringerte den Fehler zwar, hob ihn aber nicht ganz auf, so daß die Kapillaren trotzdem nach wenigen Versuchen unbrauchbar wurden. Deshalb wurde von der sehr zeitraubenden Ausmessung der Radien abgesehen und die geplanten absoluten Bestimmungen durch relative von derselben relativen Genauigkeit ersetzt. Volum und Länge der Kapillaren wurden gemessen und dann die Durchflußzeit für Quecksilber bestimmt bei Temperaturen, bei welchen die Viskosität des letzteren bekannt war. Dann wurde die Durchflußzeit des zu untersuchenden Metalls im Thermostaten ermittelt. Zur möglichsten Verhinderung der Oxydation wurde zwischen zwei Zeitmessungen jeweils wieder Wasserstoff eingeleitet. Hierdurch gelang es, hinreichend konstante Resultate zu erzielen, z. B. Durchflußzeit für Wismut von 263°:

Abgelesen:	180.0 sek.
„	181.0 „
„	180.2 „
Mittelwert:	180.4 sek.

Stiegen die Resultate trotz konstanter Temperatur langsam an, so zeigte sich stets Spiegelbildung an den Kapillarwänden, und deshalb wurde in solchen Fällen jeweils der erste, niedrigste Wert als richtig angenommen. Die Durchflußzeit für Wismut von 361° betrug z. B. in Kapillare k:

Abgelesen:	116.2 sek.
„	117.6 „
„	120.0 „
Mittelwert:	116.9 sek.

Der kleinsten Durchflußzeit (116.2 sek.) entspricht die Viskosität 0.014685 cm^{-1} g $sek.^{-1}$; die aus dem Mittelwert der beiden ersten Zeiten berechnete Viskosität ist 0.01478. Mit Kapillare j wurde die innere Reibung von Wismut bei 361° bestimmt zu 0.014680 cm^{-1} g $sek.^{-1}$; folglich ist es gerechtfertigt, nur die erste Zeitmessung in Kapillare k in Betracht zu ziehen.

Bei den relativen Bestimmungen an reinen Metallen wurden mit Ausnahme von zwei Versuchen so enge Kapillaren verwendet, daß die Ausflußzeit ungefähr 100 sek. betrug. Die Viskosität von Zinn bei 280°, sowie von Wismut bei 288° wurde mit weiteren Röhrchen bestimmt (Zeit: Sn = 41 sek. und Bi = 32.5 sek.); die Resultate zeigen jedoch keinerlei Abweichung von den übrigen Beobachtungen bei entsprechender Temperatur (s. Tabelle 2 u. 3 sowie S. 19 u. 43).

Die Messungen an Legierungen wurden daher aus später anzuführenden Gründen in der Regel mit relativ weiteren Kapillaren vorgenommen.

III. Meßgenauigkeit.

1. Fehlerquellen und Korrektionen.

a) Da die Beschaffenheit des Kapillarapparates in erster Linie Anlaß zu Fehlern geben kann, wurde zuerst durch Versuche mit Wasser, Benzol und gewöhnlichem Quecksilber eine für den gewünschten Zweck geeignete Form ermittelt. Von großem Einfluß auf die Regelmäßigkeit des Ausfließens ist die Verschmelzung der Kapillare mit dem Kugelrohr. Wenn keine Wirbel auftreten sollen, muß die innere Röhrenwand allmählich in die Kapillare übergehen; dabei muß der Ansatz der Kapillare jedoch gut bestimmbar sein. Hatte beim Ausschmelzen eine auch nur mit der Lupe sichtbare Kontraktion der Kapillare stattgefunden, so war diese unbrauchbar. Der Durchmesser der Kapillare muß in ihrer ganzen Länge konstant sein.

b) Nach Kohlrausch[1] ist bei absoluten Messungen von der Druckhöhe h noch ein Korrektionsglied in Abzug zu bringen, wenn der Abstand der beiden Marken nicht sehr klein ist im Vergleich zur ganzen Druckhöhe. Die obere Kugelhälfte entleert sich nämlich des größeren Druckes wegen etwas rascher als die untere; so daß das arithmetische Mittel der Druckhöhen zu Anfang und zu Ende des Versuchs etwas größer ist als das zeitliche Mittel der wirklichen Höhen. Das Korrektionsglied $-\frac{1}{20}\,\frac{r^2}{h}$, wobei $r =$ Kugelradius, betrug jedoch höchstens $0.1\,\%$ und wurde deshalb weggelassen.

c) Die übliche Formel zur Berechnung der Viskosität von Poiseuille lautet:

$$\eta = \frac{\pi\, p\, r^4\, z}{8\, v\, l},$$

wenn p = Druck der Flüssigkeit
z = Ausflußzeit der Flüssigkeit
r = Radius der Kapillare
l = Länge der Kapillare
v = Volum der Kugel.

Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß alle kinetische Energie der Flüssigkeit in Reibung verwandelt wird, d. h. wenn ihre Anfangs- und Endgeschwindigkeit praktisch $= 0$ ist. Bei flüssigen

[1] Lehrbuch der praktischen Physik.

Metallen konnten die Dimensionen des Apparates nicht so gewählt werden, daß diese Bedingung erfüllt war. Das Niveau des Metalls im Tiegel stieg während des Versuches um mehrere Millimeter; die nach dem Ausströmen noch vorhandene kinetische Energie mußte durch Anwendung eines Korrektionsgliedes nach Ed. Hagenbach-Bischoff[1] in Abzug gebracht werden. Die von F. Neumann[2] noch etwas verbesserte, vollständige Formel

$$\eta = \frac{\pi p r^4 z}{8 v l} - \frac{v \sigma}{8 \pi l z} \quad (\sigma = \text{Dichte der Flüssigkeit})$$

wurde zur Bestimmung der absoluten Werte benutzt.

Bei relativen Messungen kann das Korrektionsglied für beide Flüssigkeiten annähernd gleich werden, wenn ihre Dichten und Ausflußzeiten nur wenig differieren. Ist es zudem sehr klein, so darf es praktisch vernachlässigt werden. Bei den meisten bisher veröffentlichten Arbeiten trifft dies zu. R. Lorenz[3] erwähnt diese Korrektur dagegen. Jedoch begegnete er dieser Komplikation, indem er mit sehr engen Kapillaren und sehr kleinen Druckdifferenzen arbeitete, wodurch das Korrektionsglied wegfällt. Bei Metallschmelzen dagegen nimmt die stets recht große Korrektur (große Dichte und große Druckdifferenz, weil Ausfluß unter eigenem Gewicht!) infolge der Dichtedifferenz für Quecksilber und das untersuchte Metall auch bei derselben Kapillare sehr verschiedene Werte an; folglich muß sie um so mehr berücksichtigt werden. Die auf S. 12 erwähnte Übereinstimmung zwischen Resultaten, die mit Kapillaren von verschiedenen Radien gewonnen waren, besteht nur, wenn die Hagenbachsche Korrektur angewendet wird; andernfalls treten erhebliche Differenzen auf (s. S. 43).

d) Die Angaben verschiedener Autoren über die Dichten flüssiger Metalle differieren teilweise schon in der zweiten Stelle.[4] Zur Berechnung wurde den neueren Resultaten der Vorzug gegeben, da bei ihnen im allgemeinen größere Reinheit der Metalle vorausgesetzt werden darf. Für Legierungen wurden überall eigene Dichtebestimmungen verwendet (s. w. u.).

---

[1] *Pogg. Ann.* **109** (1860), 385; ferner Wilberforce, *Phil. Mag.* [5] **31** (1891), 407.

[2] Im Nenner der Korrektur stand früher noch $2^{1/3}$, welcher Faktor wegfällt. F. Neumann, Einleitung in die theor. Physik (1883), 262.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 245.

[4] Landolt und Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

2. Genauigkeit der Messungen.

a) Absolute Bestimmungen an reinen Metallen.

α) Volum. Der Inhalt der Kugel betrug 60—70 g Quecksilber von Zimmertemperatur; da die Wage bei dieser Belastung 1 mg noch genau anzeigte, betrug die Genauigkeit $^1/_6$—$^1/_7 \times 10^{-4} = 0.0016$ bis $0.0014\,\%$.

β) Radius. Die Kapillare enthielt 0.15—0.35 g Quecksilber; die Wage zeigte 0.1 mg an. Die Genauigkeit betrug somit 0.06 bis $0.03\,\%$.

γ) Länge. Die etwa 20 cm lange Kapillare wurde mit dem Kathetometer gemessen, das 0.01 mm abzulesen gestattete und somit eine Genauigkeit von $0.005\,\%$ gewährte.

δ) Die Druckhöhe betrug etwa 25 cm und konnte daher mit dem Kathetometer auf $0.004\,\%$ genau abgelesen werden.

ε) Die Durchflußzeit wechselte zwischen 150 und 300 sek. Der Chronograph zeigte $^1/_5$ sek. an und erlaubte also die Zeit auf 0.14—$0.07\,\%$ genau zu bestimmen. Theoretisch beträgt also die Abweichung für absolute Messungen höchstens $\pm 0.14\,\%$. Daß die wirkliche Genauigkeit damit übereinstimmt, zeigen die beiden Resultate für Quecksilber von 0°; ihre Differenz beträgt $0.24\,\%$.

Über die Präzision der Temperaturablesung siehe Thermometer. Resultate, die über $1\,\%$ vom Mittel der Viskosität bei der abgelesenen Temperatur abwichen, sind bei den Tabellen nicht berücksichtigt worden; nur die einzige absolute Bestimmung für Zinn liegt etwas mehr als $1\,\%$ über der Kurve der relativen Messungen.

b) Relative Bestimmungen an reinen Metallen.

Bei relativen Messungen mußte mit derselben Kapillare erst die Durchflußzeit für Quecksilber, dann für die Metallschmelze bestimmt werden. Da die Oxydationsgefahr verbot, die Durchflußzeit für Schmelzen zu sehr auszudehnen, mußten zum Teil Kapillaren verwendet werden, die von Quecksilber in weniger als 100 sek. durchflossen wurden. Das Minimum war, abgesehen von den beiden schon erwähnten Ausnahmen, 80 sek. Die Zeit konnte deshalb bei relativen Bestimmungen nur auf $0.25\,\%$ genau abgelesen werden.

In bezug auf Volum, Länge und Temperatur gilt das unter a) Gesagte auch für relative Messungen an reinen Metallen. Theoretisch soll die Abweichung also höchstens $\pm 0.25\,\%$ betragen; in der Tat differieren z. B. zwei Bestimmungen für Wismut von 361°, die in verschiedenen Kapillaren gemacht wurden, nur um $0.03\,\%$.

c) Relative Bestimmungen an Legierungen.

Bei Legierungen mit sehr hoher Viskosität, wie z. B. 7% Antimon + 93% Blei mit $\eta = 0.02654$ cm^{-1} g sek.$^{-1}$, bereiteten Kapillaren mit obigen Dimensionen große Schwierigkeiten. Da es weniger auf möglichst präzise Messung einzelner Werte als auf die Abhängigkeit der Reibung von der prozentualen Zusammensetzung ankam, wurden weitere Kapillaren genommen: doch betrug die Durchflußzeit für Quecksilber nicht unter 13 sek, für die Legierungen mindestens 20 sek. Die Genauigkeit sollte dabei immer noch etwa 1% betragen. Daß die so gefundenen Werte von den in engeren Kapillaren bestimmten höchstens in ganz unerheblichem Maße abweichen, zeigen die auf S. 12 erwähnten Kontrollbestimmungen an Zinn und Wismut. Für ersteres betrug der Unterschied der bei 280° in einer engen und einer weiten Kapillare gefundenen Viskositäten 0.5%. Für Wismut fällt dagegen der in einem weiten Röhrchen erhaltene Wert bei 288° vollständig mit der Kurve der übrigen Resultate zusammen.

C. Viskosität reiner Metalle.

I. Resultate.

1. Reines Quecksilber.

Bei der Reibungsbestimmung für Quecksilber fand Schweidler von 0—40° meist etwas höhere Werte als Koch. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung (Tabelle 1, Fig. 3) stimmen in diesem Intervall besser mit denjenigen von Koch überein; die Abweichungen betragen höchstens 1—1.5%. Von ungefähr 80° an verläuft die gefundene Kurve jedoch durchgehends etwas höher als diejenige von Koch; von etwa 100° an macht der Unterschied etwa 4% aus. Schweidler machte keine Versuche bei Temperaturen über 40°, dagegen erhielt Fawsitt mit Hilfe schwingender Scheiben Resultate, die mit den unsrigen gut übereinstimmen. Er fand folgende Werte:

Hg	65°	$\eta = 0.0138$
Hg	95°	$\eta = 0.0124$
Hg	133°	$\eta = 0.0116$
Hg	216°	$\eta = 0.0106$

Die letzten zwei Resultate liegen ebenfalls bis 6% höher als die entsprechenden Punkte der Kochschen Kurve; der Wert für 216° ist also sogar etwas größer als die aus meinen Resultaten für 216° interpolierte Viskosität.

Die Fluidität sollte nach Bingham und Harrison eine lineare Funktion der Temperatur sein. Für Quecksilber trifft dies nur bis etwa 100° annähernd zu; die höheren Werte bleiben immer mehr

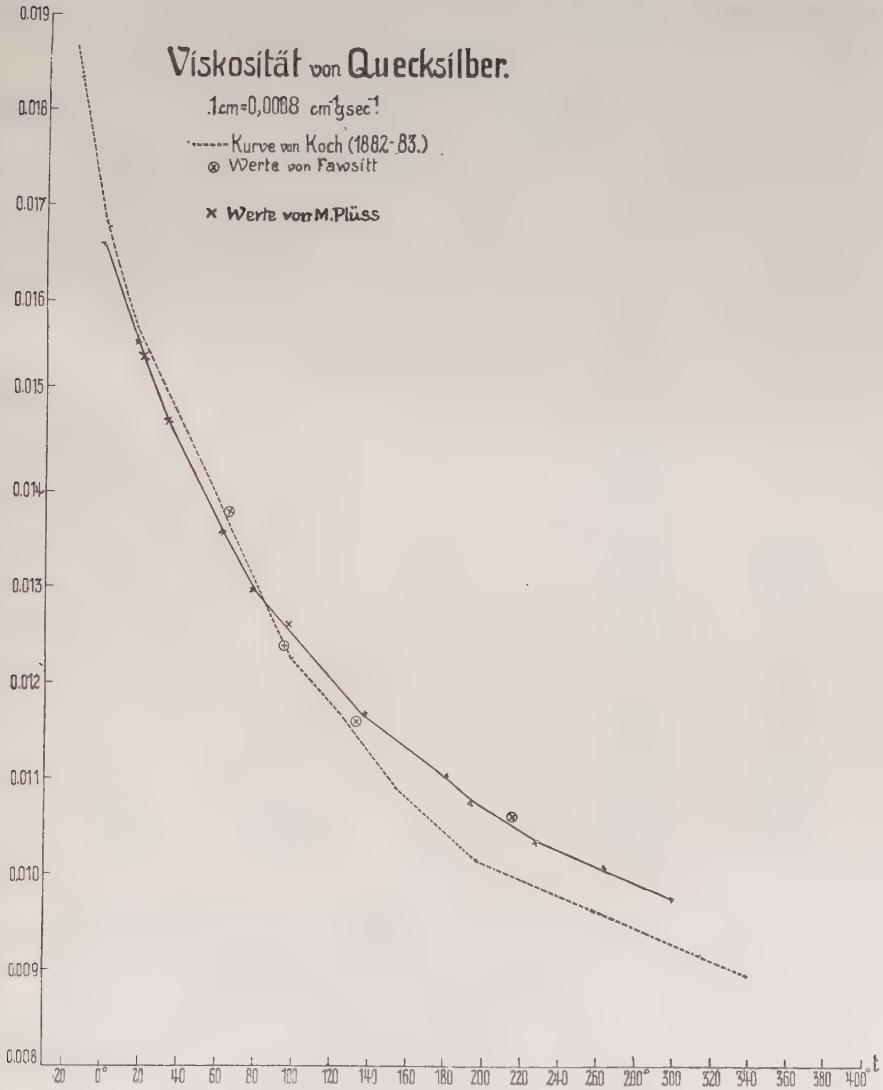

Fig. 3.

unter der Geraden zurück. Bei 500° weichen sie um etwa 20% von dem nach Bingham zu erwartenden Wert ab. Auch die reziproken Werte von Kochs Reibungsbestimmungen geben keine

Gerade. Messungen bei mehr als 300° wurden durch das heftige Verdampfen des Quecksilbers beim Evakuieren des Apparates verhindert. Schon bei weniger als 300° griff der im Tiegel entstehende Quecksilberdampf die kupferne Innenwand des Thermostaten stark an.

Tabelle 1.

Viskosität von Quecksilber.

Absolute Bestimmungen.

Beobachtet		Mittelwert		Mittelwert
T	η	T	η	$1/\eta$
° Cels.	$cm^{-1}\,g\,sek.^{-1}$	° Cels.	$cm^{-1}\,g\,sek.^{-1}$	$cm\,g^{-1}\,sek.$
0	0.01663	0	0.01661	60.20
0	0.01659			
16.5	0.01572	16.5	0.01572	63.61
18.2	0.01582			
18.6	0.01580	18.76	0.01558	64.17
19.5	0.01512			
20.0	0.01547	20.0	0.01547	64.64
33.8	0.01482	34.05	0.01476	67.75
34.2	0.01470			
62.9	0.01360_3	62.9	0.01360_3	73.51
79.4	0.01299	79.4	0.01299	76.99
97.5	0.01270	97.95	0.01263	79.36
98.4	0.01256			
136.8	0.01178			
137.5	0.01178_6	137.5	0.01167_9	85.62
138.2	0.01147			
176.9	0.01119			
180.0	0.01084_5	178.9	0.01105_5	90.45
180.0	0.01113			
191.0	0.01095			
193.0	0.01084	192.8	0.01079	92.68
194.5	0.01058			
228.0	0.01035	228.0	0.01035	96.62
262.0	0.01005	262.0	0.01005	99.56
299.0	0.00975_1	299.0	0.00975_1	102.55

2. Reines Zinn.

An reinem Zinn wurden zuerst eine absolute und zwei relative Bestimmungen bei 296° in dem mit Diphenylamin geheizten Thermostaten vorgenommen. Die Reibung bei höheren Temperaturer wurde im „Heraeus"ofen gemessen, wobei die Durchflußzeit auf elektrischem Wege abgelesen wurde. Versuche mit Quecksilber und Zinn bei niedrigen Temperaturen bewiesen, daß zwischen optischer und elektrischer Ablesung keine nennenswerte Differenz besteht; immerhin ist die optische Methode etwas genauer, da beim Lösen des Kontakts zwischen der Drahtspitze und der Metallfläche leicht Verzögerungen entstehen.

Für 296° wurde die absolute Viskosität des Zinns bestimmt zu $\eta = 0.01664\ \text{cm}^{-1}\,\text{g sek.}^{-1}$. Sie liegt etwas oberhalb der Kurve der relativen Messungen; da sie zur Berechnung der beiden relativen Bestimmungen bei derselben Temperatur verwendet wurde, können diese nur bedingt zur Kontrolle dienen. Für 280° wurde bei 41.0 sek. Durchflußzeit $\eta = 0.01682$, für 142.8 sek. $\eta = 0.01674$ gefunden; der Unterschied in Kapillaren von sehr verschiedenem Radius beträgt also nur 0.5% (Tabelle 2, Fig. 4).

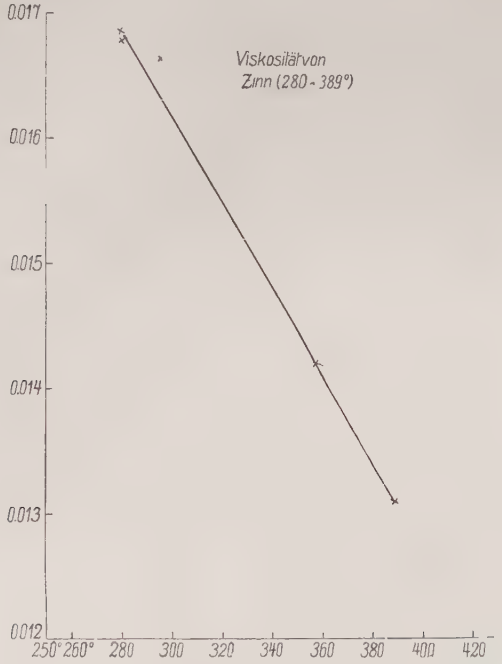

Fig. 4.

Tabelle 2.

Viskosität von Zinn.

Heizung	Temp.	Dichte	η	η	$1/\eta$
	° Cels.	berechnet	beobachtet	Mittelwert	Fluidität
Diphenylamin	280°	6.941	0.01674	0.01678	59.59
,,	280°	6.941	0.01682		
,,	296°	6.929	0.01664*	0.01664	60.10
,,	296°	6.929	0.01664		
,,	296°	6.929	0.01664		
Heräus-Ofen	357°	6.895	0.01420_5	0.01420_5	70.42
,,	389°	6.870	0.01310_5	0.01310_5	76.34

* Absolute Messung.

Fawsitt fand für Zinn von 234° $\eta = 0.0275$, bei 267° $\eta = 0.0235$, also bedeutend höhere Werte. Nach Winkelmann[1] ergibt die Methode der schwingenden Scheiben stets zu hohe Resultate, wenn nicht eine von O. E. Meyer[2] und Koenig vorgeschlagene Korrektur angebracht wird. Bei Fawsitt ist letztere nicht erwähnt. Da aber sowohl bei seiner als bei der Methode von Poiseuille mögliche Fehler das Resultat stets erhöhen, dürfen wohl die niedrigeren, mit der Durchflußmethode gewonnenen Werte als richtiger angesehen werden.

3. Reines Wismut.

Mit Wismut wurden zuerst zahlreiche Versuche mit Anthrazenheizung bei 340° unternommen. Es gelang aber nicht, in denselben

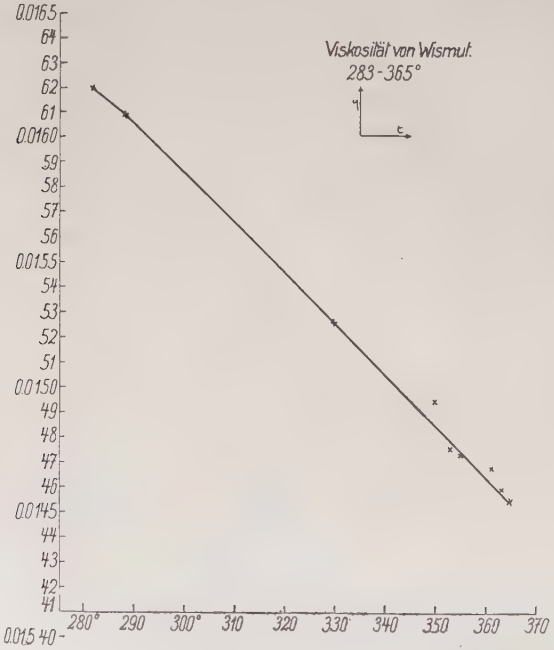

Fig. 5.

Kapillaren mehrere gleiche Zeitwerte zu erhalten, und die Resultate in verschiedenen Röhrchen, worunter eine absolute Bestimmung, differierten unter sich bis zu 33 %, wahrscheinlich infolge von Oxydbildung. Die Versuche wurden zunächst bei höherer Temperatur

[1] *Handbuch der Physik* I.

[2] O. E. Meyer, *Wied. Ann.* 32 (1887), 642.

wiederholt; aber auch im „Heraeus"ofen blieb die Schmelze oft ganz in der Kugel stecken, oder die Ausflußzeiten wichen stark voneinander ab. Die Schwierigkeit lag in der ungleichen Erhitzung der einzelnen Teile des Apparates; die Temperatur ist in der Mitte des „Heraeus"ofens stets höher als an den Enden. Durch vorsichtiges Anheizen in wagrechter Lage ließ sich die Differenz etwas vermindern; die im Luftbad neben der Kugel gemessene Temperatur blieb jedoch um 10—15° hinter derjenigen der Schmelze zurück.[1] Da letztere am sichersten zu bestimmen war, wurde sie den Messungen zugrunde gelegt. Daraus erklären sich kleine Abweichungen der schließlich ohne Störung gewonnenen Resultate dieses Temperaturgebietes von der Kurve der Mittelwerte. Der Fehler kann jedoch nicht groß sein, da letztere sehr nahe auf einer Geraden liegen mit den genaueren Werten von 283 und 288°, die zuletzt ohne Schwierigkeiten im Siedethermostaten mit Diphenylaminheizung erhalten wurden (Tabelle 3, Fig. 5).

Tabelle 3.

Viskosität von Wismut.

Heizung	Temp.	Dichte	η	η	$1/\eta$
	° Celsius	berechnet	beobachtet	Mittelwert	Fluidität
Diphenylamin	283°	9.999	0.01620	0.01620	61.73
,,	288°	9.997	0.01609	0.01609	62.15
Heräus-Ofen	330°	9.981	0.01525	0.01525	65.57
,,	350°	9.973	0.01494	0.01494	66.93
,,	353°	9.972	0.01475	0.01475	67.80
,,	355°	9.971	0.01473	0.01473	67.89
,,	361°	9.968	0.01468	0.01468	68.12
,,	361°	9.968	0.01468_5		
,,	363°	9.967_6	0.01459	0.01459	68.54
,,	365°	9.967	0.01455	0.01455	68.73

Auch bei Wismut ist der von Fawsitt gefundene Wert $\eta = 0.0167$ für 360° größer als das entsprechende Resultat in meiner Tabelle; doch ist die Abweichung kleiner als beim Zinn.

Ein Vergleich der Abweichungen in den verschiedenen Temperaturgebieten ist ein schlagender Beweis für die Vorzüge des Dampfthermostaten gegenüber dem „Heraeus"ofen.

[1] Bei meinem Siedethermostaten habe ich im Gegensatz hierzu keine merklichen Temperaturdifferenzen zwischen Ofenraum und Schmelze nachweisen können.

II. Temperaturabhängigkeit der Reibung bei reinen Metallen.

1. Quecksilber.

Die gefundene Kurve sinkt mit steigender Temperatur etwas weniger als diejenige von Koch, welche durch eine Gleichung dritten Grades ausgedrückt werden kann; auch nach meinen Messungen zu schließen ist die Viskosität von Hg keine einfache Funktion der

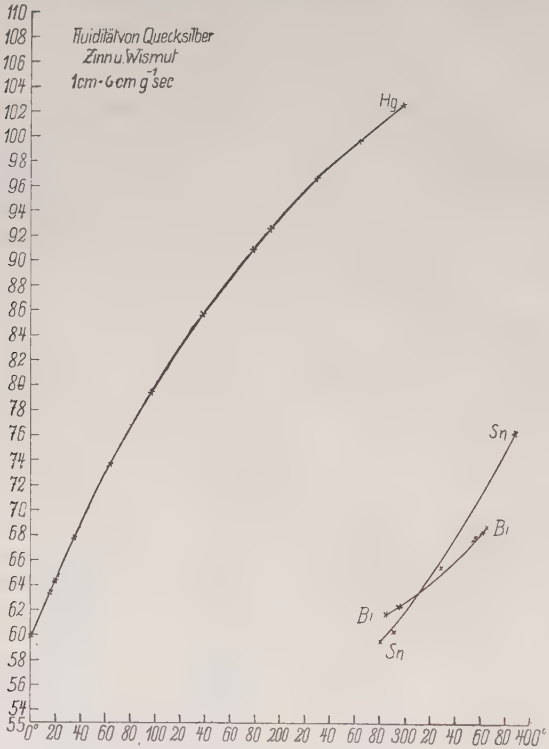

Fig. 6.

Temperatur. Der erste Teil der Kurven läßt sich jedoch nicht streng vergleichen, weil Koch zwischen 16.7 und 99° keine Messungen gemacht hat.

2. Zinn.

Das beobachtete Temperaturintervall liegt nahe beim Schmelzpunkt des Zinns (231°). Die Viskositätswerte von 280—389° geben eine sehr schwach gekrümmte Kurve, deren Gefäll demjenigen der Reibung des Quecksilbers zwischen 20 und 100° entspricht. Da der Schmelzpunkt des Quecksilbers bei −39° liegt, haben beide Metalle

im beobachteten Gebiet gleiche Temperaturkoeffizienten bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt. Bei Wismut trifft dies jedoch nicht zu.

Die Fluidität von Zinn zwischen 280 und 389° ergibt annähernd eine Gerade (Fig. 6).

3. Wismut.

Die Viskosität von Wismut wurde von 283—365° gemessen; die gefundene Kurve bildet nahezu eine Gerade; ihr Gefäll ist jedoch

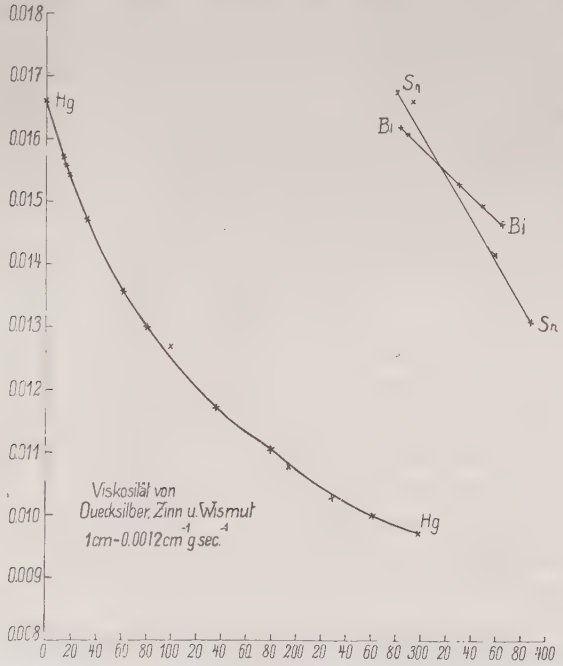

Fig 7.

kleiner als dasjenige für Quecksilber und Zinn bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt (Smp. von Bi = etwa 270°).

Auch die Werte für die Fluidität weichen nur wenig von einer Geraden ab.

Die Viskositätskurven für Zinn und Wismut (Fig. 7) schneiden sich bei 312°. Wismut besitzt in diesem Gebiet den kleineren Temperaturkoeffizienten. Sollte die Beziehung zum Schmelzpunkt, die bei Zinn und Quecksilber gefunden wurde, auch bei anderen Metallen auftreten, so wird die Abweichung für Wismut leicht aus seinem sonstigen, den übrigen Metallen wenig entsprechenden Verhalten zu erklären sein.

D. Legierungen.

I. Zusammensetzung.

Da es sich darum handelte, die Abhängigkeit der Reibung binärer Legierungen von ihrem Prozentgehalt an beiden Komponenten zu studieren, wurden als solche Metallpaare von möglichst niedrig liegender Schmelzkurve gewählt. So konnte z. B. die ganze Kette Zinn-Wismut im Dampfthermostaten geschmolzen und untersucht werden, ebenso die Reihe Zinn-Blei bis zu 80% Blei.

Diese beiden Reihen erwiesen sich durch ihre Erstarrungsdiagramme[1] als einfachste Typen von Legierungsreihen, welche ohne Mischkristalle[2] zu bilden erstarren, so daß an ihnen übersichtliche Resultate zu erwarten waren. Beide besitzen gut definierte Eutektika; bei Zinn-Wismut erstreckt sich die eutektische Horizontale von 1—2% Zinn bis zu 94 Gewichtsprozent. Bei Zinn-Blei tritt nur auf der Bleiseite Mischkristallbildung auf bis zu 16% Zinn, also außerhalb des von mir untersuchten Gebiets.

Während die Komponenten dieser beiden Versuchsreihen in ihrem Schmelzpunkt und anderen physikalischen Eigenschaften keine allzu hervortretenden Unterschiede zeigen, wurde als drittes Beispiel ein möglichst heterogenes Metallpaar, Blei-Antimon, gewählt. Blei schmilzt bei 327°, ist weich, dehnbar, elektropositiv und besitzt beim Schmelzpunkt im flüssigen Zustand die Dichte 10.875[3]. Antimon, ein stark elektronegatives Metall, ist hart, spröde, schmilzt erst bei 631° und hat dort in geschmolzenem Zustand das spezifische Gewicht 6.55.[4] Es war zu erwarten, daß die Einwirkung der Komponenten auf ihre wechselseitigen Eigenschaften, speziell auf die Viskosität, bei so verschiedenen Metallen besonders stark hervortreten würden.

II. Prüfung des Prozentgehalts.

Zur Herstellung der Legierungen dienten reine Metalle von C. A. F. Kahlbaum. Ein der gewünschten Konzentration ent-

---

[1] A. Bornemann, *Die binären Metall-Legierungen*, 2, Halle (1909); Goerens, *Metallographie*, Halle 1906.

[2] Abgesehen von den beiden äußersten Grenzzonen des Konzentrationsdiagramms.

[3] Pascal, *Compt. rend. Ac. Se.* **158** (1914), 414.

[4] Guinchant und Chrétien, *Compt. rend.* **142** (1906), 709.

sprechendes Quantum wurde auf 1 mg genau abgewogen und daraus die Zusammensetzung auf $^1/_{1000}$% berechnet. Zum Beweis, daß sich während der Messungen die Konzentration durch Oxydation oder Abdampfen des flüchtigeren Bestandteils nicht wesentlich änderte, wurden am Schluß aus jeder Versuchsreihe zwei beliebige Legierungen gravimetrisch analysiert. Die Resultate zeigen gegenüber den abgewogenen Mengen nur Abweichung von der Größenordnung der wahrscheinlichen Analysenfehler; sie fielen zudem bei Wiederholungen bald positiv, bald negativ aus. Aus der Reihe Zinn-Blei wurden die Legierungen mit 20 und 62% Sn untersucht. Durch Auflösen der Späne in HNO_3 wurde die Zinnsäure abgeschieden und als SnO_2 gewogen. Es wurde

1. berechnet: 20.50% Sn	2. berechnet: 62.22% Sn
gefunden: 20.64% Sn	gefunden: 62.54% Sn
„ 20.23% Sn	

Die Abweichung beträgt höchstens 0.3%, die Zusammensetzung darf also als konstant und die Berechnung aus den abgewogenen Mengen als richtig angesehen werden.

Bei Zinn-Wismut wurde die Zinnsäure in gleicher Weise gefällt wie bei Zinn-Blei; die Wägung ergab jedoch stets etwas zu hohe Resultate. Der gelbliche Glührückstand wurde auf dem Wasserbade mit HNO_3 behandelt, auf einem Filter gesammelt und nochmals gewogen. Aus der so vom mitgerissenen Bi_2O_3 befreiten SnO_2 wurde das Zinn berechnet, und gute Übereinstimmung mit der abgewogenen Menge konstatiert.

Es wurde:

1. berechnet: 51.03% Sn	2. berechnet: 59.59% Sn
gefunden: 51.12% Sn	gefunden: 60.35% Sn
„ 51.26% Sn	

Am meisten Schwierigkeiten machte die Analyse der Blei-Antimon-Legierungen. Die von Treadwell[1] empfohlene Methode für Lagermetall versagte bei drei Versuchen an Proben mit 15% Antimon und 85% Blei. Das mit viel Alkohol ausgefällte Bleichlorid ergab stets zu viel Blei, bis 99% statt 85%. Bei weiterer Untersuchung erwies es sich als stark antimonhaltig; es mußte sich offenbar Antimon in Form von SbOCl mit dem $PbCl_2$ ausgeschieden haben. Bei der Trennung des aufgelösten Niederschlags mit Na_2S wurde zu wenig Blei gefunden. Bessere Resultate ergaben sich

[1] Lehrbuch der analytischen Chemie II. 210.

beim Fällen der ursprünglichen Lösung mit H_2S und Trennen der Sulfide mit Na_2S; jedoch gelang die Trennung nicht vollständig. Darauf wurde nach JANNASCH[1] das Antimon durch überschüssige Weinsäure in Lösung gehalten, während das Blei aus der salpetersauren Lösung mit Na_2S gefällt wurde. Das in HNO_3 (1 : 1) gelöste PbS wurde in $PbSO_4$ übergeführt. Aus dem Filtrat von PbS wurde das Antimon mit Salzsäure als Sb_2S_3 ausgefällt und als solches im Gooch-Tiegel gewogen.

Resultate:

	berechnet:	gefunden:	Mittelwert:
Antimon	12.97%	12.52₄% 13.32 % 12.70 %	12.85%
Blei	87.03%	86.71 % 87.19 %	86.95%
			99.80%

Die Resultate dieser Gesamtanalysen sind besonders wichtig, weil bei Blei-Antimon die Gefahr des Abdunstens des flüchtigeren Metalls viel größer war als bei den beiden anderen Gruppen. Es steht somit fest, daß die verwendeten Legierungen während der Viskositäts- und Dichtebestimmungen keine Veränderungen erlitten. Bei den sehr bleireichen Antimon-Blei-Legierungen wurde außerdem qualitativ auf allfällig als Verunreinigung des Bleis vorhandenes Zinn geprüft; doch ließen sich keine Spuren davon nachweisen.

III. Dichtebestimmung.

Zur Berechnung der Reibung von Legierungen muß deren spezifisches Gewicht genau bekannt sein. Da beim Zusammenschmelzen Kontraktionen eintreten können, läßt es sich nicht mit Sicherheit aus der Dichte der Komponenten berechnen. Deshalb wurde das spezifische Gewicht jeder Legierung mit Hilfe eines speziell hierfür von mir konstruierten Apparates nach der Auftriebsmethode bestimmt.

1. Der Apparat.

Die eine Wagschale einer kleinen Handwage, die noch auf 1 mg reagierte, wurde durch einen Senkkörper aus Nickel ersetzt, welcher durch einen feinen Draht starr mit dem Wagebalken verbunden war. Der Draht trug außerdem einen großen Drahtbügel, auf dessen unteren Teil eine kleine Wagschale aufgelötet war. Der Senkkörper wurde zuerst in Luft ausgewogen, dann in Wasser von Zimmertemperatur getaucht, welche auf $^1/_{10}{}^0$ genau abgelesen wurde.

[1] Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse.

Durch Auflegen von Gewichten auf den Bügel wurde Gleichgewicht hergestellt und somit der Auftrieb bestimmt. Bei dieser Anordnung war ein seitliches Ausweichen des Senkkörpers infolge des Auftriebs unmöglich; der unten belastete Bügel blieb im stabilen Gleichgewicht, auch wenn die Schmelze eine größere Dichte besaß als das Nickelgewicht selbst.

An Stelle des Wassers wurde nun der Tiegel mit der geschmolzenen Legierung gebracht, der in einem kleinen Asbest-Luftbad durch einen schiefgestellten Brenner auf derselben Temperatur gehalten wurde, wie bei der Viskositätsmessung. Der Senkkörper wurde eingetaucht und nach Erreichung der Temperaturkonstanz durch Auflegen von Gewichten auf den Bügel wiederum der Auftrieb bestimmt. Da sich auf der Oberfläche der Schmelze leicht eine störende Oxydhaut bildete, wurde sie mit einigen Tropfen hochsiedenden Öls überschichtet. Aus dem Auftrieb des Senkkörpers in Wasser und in der Schmelze wurde dann deren spezifisches Gewicht berechnet.

2. Berechnung.

Haben bei der Auftriebsmethode die Flüssigkeiten von der bekannten und der gesuchten Dichte gleiche Temperatur, so ist das zu berechnende spezifische Gewicht

$$d' = d\frac{A'}{A},$$

wobei d die Dichte des Wassers, A' den Auftrieb in der gesuchten und A in der bekannten Flüssigkeit bedeutet. Da das Wasser in diesem Fall Zimmertemperatur, die Schmelze dagegegn etwa 300° besaß, mußte die Ausdehnung des Nickelgewichts berücksichtigt werden. Es war also

$$d' = d\frac{A'(1+\alpha t)}{A(1+\alpha' t')}.$$

Dabei ist t etwa 20, t' etwa 300°; α und α' sind die kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Nickel bei den entsprechenden Temperaturen. Harrison[1] hat in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Tutto die linearen Ausdehnungskoeffizienten für Nickel für Intervalle von je 50° bestimmt.

$$\beta \text{ für } 0-50^0 = 0.0000128. \quad \alpha = 3\beta = 0.0000384.$$

[1] *Phil. Mag.* [6] 7, 626; *C. Bl.* II. (1904), 87.

Für β' wurde das Mittel der linearen Koeffizienten von 0—300° berechnet zu

$$\beta' \text{ für } 0—300^0 = 0.00001472. \quad \alpha' = 3\,\beta' = 0.00004416.$$

$$d' = d\,\frac{A'(1 + 0.0000384 \cdot 20)}{A(1 + 0.00004416 \cdot 300)} = d\,\frac{A'(1.000768)}{A(1.013248)}.$$

Nach KOHLRAUSCH[1] sind die Wägungen noch auf den luftleeren Raum umzurechnen.

$$d' = \frac{A'(1 + \alpha t)}{A(1 + \alpha' t')}(d - \Lambda) + \Lambda,$$

wenn Λ die Dichte der Luft = 0.00120 ist. Diese Korrektur beeinflußte erst die dritte Dezimalstelle; da diese sich aber bei mehreren Versuchen an Methylenjodid bei Verwendung desselben Senkkörpers nur um zwei verschob, wurde überall die Formel von KOHLRAUSCH benutzt. Der jeweilige Wert für die Dichte des Wassers d wurde den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen.

3. Prüfung der Methode.

Zur Kontrolle des Apparates dienten zuerst einige Messungen an Methylenjodid, also an einer Flüssigkeit von extrem hoher Dichte. Diese zeigten erst an dritter Stelle eine Abweichung von früheren Bestimmungen bei entsprechender Temperatur. Es ist nach

BRAUNS[2] und RETGERS $\begin{cases} d\ 16^0 = 3.324, \\ d\ 25^0 = 3.304. \end{cases}$

PERKIN[3] $d\ {}^{15}/_{15} = 3.2854,$
${}^{25}/_{25} = 3.2655,$
$15^0 = 3.3326,$
$12.2^0 = 3.3394$[4].

Gefunden wurde mit

Senkkörper I	. . . . .	d = 3.3237	für 14°
„ II	d = 3.3177, d = 3.3199	Mittelwert d = 3.3188	„ 14°
Pyknometer	. . . . .	d = 3.3175	„ 18.8°

Die letzte Bestimmung mit dem Pyknometer zeigt, wenn man noch den kleinen Temperaturunterschied berücksichtigt, daß die

[1] Lehrbuch der prakt. Physik.

[2] *Neues Jahrbuch* (1886); *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 328.

[3] *Chem. Soc.* **45**, 445; **69** (1896), 1237.

[4] BEILSTEIN, *Handb. d. org. Chemie*, kein Autor angegeben.

Auftriebsmethode sehr befriedigende Resultate lieferte. Auch die Messungen an reinen Metallen ergaben keine merkliche Abweichung von den Resultaten anderer Autoren.

4. Ergebnisse.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts flüssiger Metalle von Vicentini sind durch spätere Untersuchungen im wesentlichen bestätigt worden, wie folgende Tabelle zeigt:

	Vicentini[1]	Roberts und Wrightson[2]	Pascal[3]	Eigene Bestimmung
Zinn . . .	226.5°: 6.988	7.025	236°: 6.98	280°: 6.967
Wismut . . .	271°: 10.004	10.039	—	271°: 10.241
Blei . . .	325°: 10.645	10.37	327°: 10.87	340°: 10.896

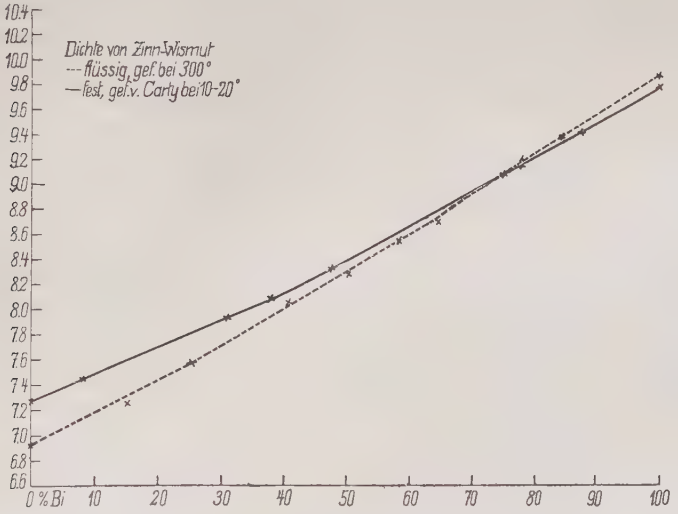

Fig. 8.

Da auch Lüdeking[4] die Dichte des flüssigen Wismuts bei 270° zu 10.055 bestimmte, scheint mein Resultat etwas zu groß zu sein; vielleicht beruht dies darauf, daß Wismut sich stets an den Senkkörper ansetzte. Die Angaben verschiedener Autoren über die Lage eines Dichtemaximums bei etwa 270° widersprechen sich jedoch;

---

[1] *Ann. Phys. Beibl.* **12**, 176; *Atti R. Ac. dei Lincei Roma* **3**, 235—242. 294—300. 321—330.

[2] *Jahrbuch* 1881 und 1883.

[3] Pascal und Jouniaux, *Comp. Rend. Ac. Sc.* **158** (1914), 414.

[4] *Ann. Phys.* [2] **53** (1894), 343.

Pascals Untersuchung über Wismut ist leider erst angekündigt. Jedenfalls gewährt die auch von Fawsitt angewendete Auftriebsmethode genügende Genauigkeit für die Dichtebestimmung von Legierungen; die einzelnen Resultate weichen sehr wenig vom Mittel ab, s. Fig. 8. Die gefundenen Werte sind in den Viskositätstabellen angegeben.

Für fünf Konzentrationen der flüssigen Blei-Zinn-Legierungen liegen Dichtebestimmungen von Vicentini[1] vor. Seine Werte für etwa 300° ergeben eine Gerade, während meine Kurve anfangs etwas rascher ansteigt bis zu 10% Blei, dann aber nahezu linear verläuft.

Die Dichten fester Zinn-Wismut-Legierungen wurden von Carty[2] bestimmt; sie bilden eine Gerade, welche die von mir bei 300° erhaltene bei 72 Gewichtsprozent Wismut schneidet. Da Zinn sich beim Schmelzen ausdehnt, Wismut dagegen zusammenzieht, war dies Resultat zu erwarten (Fig. 8).

IV. Viskosität von Legierungen.

1. Versuchsmethode.

Die kleinen Änderungen, welche infolge der großen Viskosität und der leichten Oxydation der Legierungen an der für reine Metalle beschriebenen Methode nötig waren, sind auf Seite 16 erwähnt. Je nach den Eigenschaften der Legierungsreihen wurden Kapillaren von verschiedenem Radius gewählt. Die Durchflußzeit betrug für Blei-Zinn in der Regel 30—40 sek, für das sehr zähe Blei-Antimon 20—35 sek. und für Zinn-Wismut 18—250 sek, ohne daß Unterschiede in den Resultaten beobachtet wurden. Theoretisch erreichen die Versuche an Legierungen nicht ganz die Genauigkeit der Bestimmungen an reinen Metallen; doch ist die Übereinstimmung der mit verschiedenen Kapillaren gewonnenen Werte z. B. für 15% Bi und 13% Sb ein Beweis, daß die Abweichungen höchstens 1% betragen.

Der hauptsächlichen Fehlerquelle, Verstopfung der Kapillare durch Spiegelbildung, wurde dadurch begegnet, daß sie vor dem Versuch mit einem Tropfen geschmolzenen Paraffins ausgespült wurde.

2. Resultate.

a) Allgemeines.

Es wurden absichtlich solche Legierungen gewählt, die keine oder nur sehr schwache Mischkristallbildung aufweisen,

[1] *Ann. Phys. Beibl.* **12**, 176; *Jahrbuch* 1888, 156.

[2] *Pogg. Ann.* **110**, 29.

d. h. deren Zustandsdiagramm[1] aus zwei Geraden besteht, die sich im eutektischen Punkt schneiden. Nur von diesen kann im folgenden die Rede sein; Reihen mit Mischkristallen könnten sich sehr wohl anders verhalten.

1. Bei den drei untersuchten Legierungsreihen zeigt sich überall, daß die Reibung unabhängig vom spezifischen Gewicht ist. Sie steigt zwar bei Blei-Zinn mit zunehmender Dichte stark an, mit Ausnahme des dem Eutektikum benachbarten Gebiets; aber auf der Zinnseite entsprechen den relativ hohen Dichten kleine Reibungswerte; das Umgekehrte gilt für die folgenden Konzentrationen usw. Viel augenfälliger ist die Divergenz bei den Reihen Zinn-Wismut und Antimon-Blei.

Tabelle 4.

Dichte und Viskosität von Blei-Zinn-Legierungen bei 280°.

Relative Bestimmungen.

Gewichtsprozente			Dichte	η	Mittelwert
Blei	Zinn		a	cm^{-1} g $sek.^{-1}$	η
0	100	gef.	6.941	0.01678	0.01678
5.02	94.98	„	7.245	0.01706	0.01706
9.29	90.71	„	7.517	0.01746	0.01746
15.54	84.46	„	7.684	0.01830	0.01830
19.55	80.45	„	7.743	0.01919	0.01919
30.31	69.69	„	7.975	0.02064 0.02067	0.02065_5
32.99	67.01	„	8.048	0.02052	0.02052
34.45	65.55	„	8.046	0.02004 0.01984	0.01994
36.08	63.92	„	8.065	0.01978 0.01955 0.01963	0.01965
37.46	62.54	„	8.138	0.02033	0.02033
39.21	60.79	„	8.174	0.02053	0.02053
49.37_5	50.62_5	„	8.534	0.02189	0.02189
64.27	35.73	„	8.955	0.02349	0.02349
69.80	30.20	„	9.317	0.02451	0.02451
79.56_5	20.43_5	„	9.601	0.02695 0.02737	0.02716

2. Aus den Kurven folgt, daß sich die Viskosität der untersuchten Legierungen nicht aus der Mischungsregel berechnen läßt; sie kann größer oder kleiner sein, als die Reibung der Bestandteile. Die Legierungen stimmen darin mit allen bisher

[1] K. Bornemann, Die binären Metall-Legierungen, II. Teil.

untersuchten Gemischen überein, daß ihre Viskosität-Konzentrationskurven von der geraden Linie abweichen.[1]

Tabelle 5.

Dichte und Viskosität von Wismut-Zinn-Legierungen bei 303°.

Relative Bestimmungen.

Gewichtsprozente			Dichte	η	Mittelwert
Wismut	Zinn		d	$cm^{-1}\,g\,sek.^{-1}$	η
0	100	ber.	6.926	0.01661	0.01661
15.48	84.52	gef.	7.255	0.01666 0.01677	0.01671_5
25.23	74.77	„	7.582	0.01698	0.01698
39.65	60.35	„	8.079	0.01811 0.01788	0.01799_5
48.81	51.19	„	8.284	0.01778_5	0.01778_5
58.07	41.93	„	8.591	0.01711 0.01708 0.01682	0.01700
64.14	35.86	„	8.716	0.01698 0.01706 0.01720	0.01708
75.26	24.74	„	9.119	0.01785 0.01821	0.01801
77.52	22.48	„	9.219	0.01780	0.01780
83.81	16.19	„	9.404	0.01706	0.01706
100	0	ber.	9.991	0.01579	0.01579

3. Alle drei Reihen weisen bei der eutektischen Zusammensetzung ein ausgeprägtes Minimum der Viskosität auf; im übrigen verlaufen die Kurven verschieden.

b) Blei-Zinn.

Die Viskosität aller Konzentrationen dieser Reihe ist größer als diejenige des Zinns und höchstwahrscheinlich kleiner als diejenige des flüssigen Bleis. Bei zahlreichen Versuchen mit reinem Blei bei höherer Temperatur konnten nämlich keine völlig übereinstimmenden Zeitwerte gewonnen werden, wahrscheinlich wegen der starken Oxydation. Doch ging daraus hervor, daß die Viskosität des geschmolzenen Bleis von der Größenordnung 0.03 ist. Dasselbe darf auch aus dem Verlauf der Antimon-Bleikurve geschlossen werden. Fawsitt fand für Blei von 330° $\eta = 0.032$. Es ist also zu erwarten, daß bei Temperaturen, die eine vollständige Unter-

[1] Smiles-Herzog, *Chem. Konstitution und physik. Eigenschaften*, p. 97, daselbst weitere Literaturangaben.

suchung der Blei-Zinnreihe erlauben, die Viskositäten der Legierungen zwischen denjenigen der Komponenten liegen.

Die gefundene Kurve steigt auf der Zinnseite an bis zu 30 % Blei, fällt dann ziemlich steil bis zum Eutektikum und verläuft nach raschem Anstieg bis zu 39 % nahezu linear bis zu 80 % Blei. Nach mikrographischem Befund von ROSENHAIN und TUCKER[1] liegt das

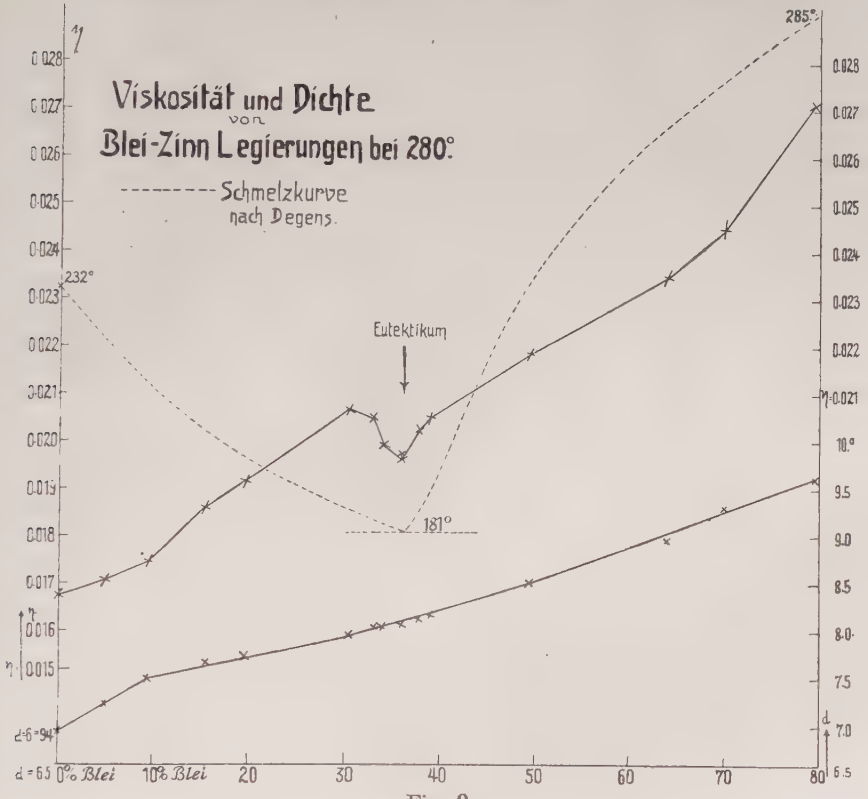

Fig. 9.

Eutektikum bei 37.1 Gewichtsprozent Blei, während DEGENS[2] mittels der thermischen Analyse 35.9 % Blei fand. Die untersuchten Legierungen im Gebiet des Minimums enthielten 32.99, 34.45, 36.08 und 37.78 % Blei. Drei Versuche an der 36 %igen Legierung ergaben für diese den kleinsten Reibungswert; das Minimum entspricht also vollkommen dem von DEGENS angegebenen Eutektikum (Fig. 9).

[1] *Phil. Trans. A.* **209** (1908), 89.

[2] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 138.

c) Zinn-Wismut.

Bei 303° liegen alle Viskositäten dieser Legierungsreihe oberhalb des Wertes für Wismut, dessen Reibung bei dieser Temperatur kleiner ist als diejenige des Zinns. Die Kurve weist bei 40 und 75% Wismut zwei Spitzen auf; dazwischen liegt ein gleichfalls dem Eutektikum entsprechendes Minimum. Nach LEPKOWSKI[1] enthält das

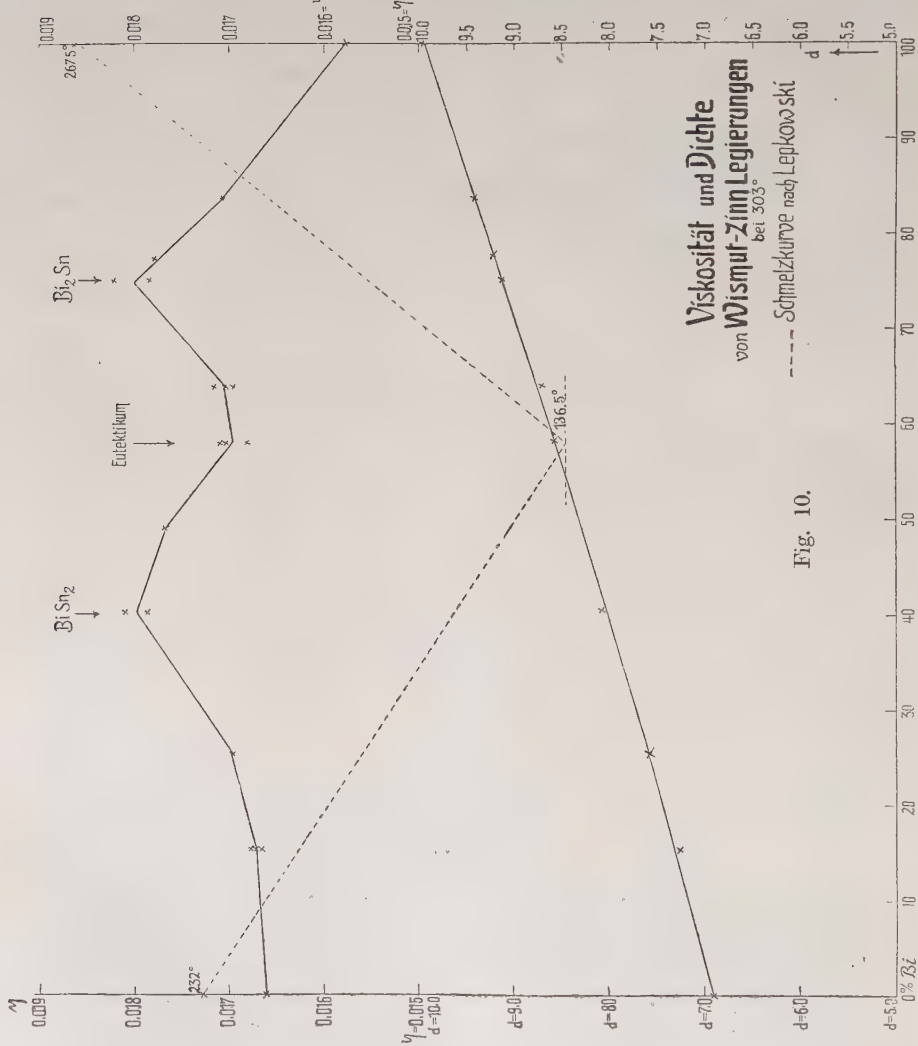

Fig. 10.

[1] *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 286.

Eutektikum 58 % Wismut, nach Mazotto[1] ebenfalls. Die Legierung, welche die kleinste Reibung aufwies, bestand aus 58.07 % Wismut und 41.93 % Zinn. Die entsprechende Viskosität war jedoch in diesem Fall größer als diejenige der reinen Bestandteile.

d) Blei-Antimon.

Am auffälligsten trat das eutektische Minimum bei Blei-Antimon zutage. Nach Gontermann[2] liegt das Eutektikum bei 13 % An-

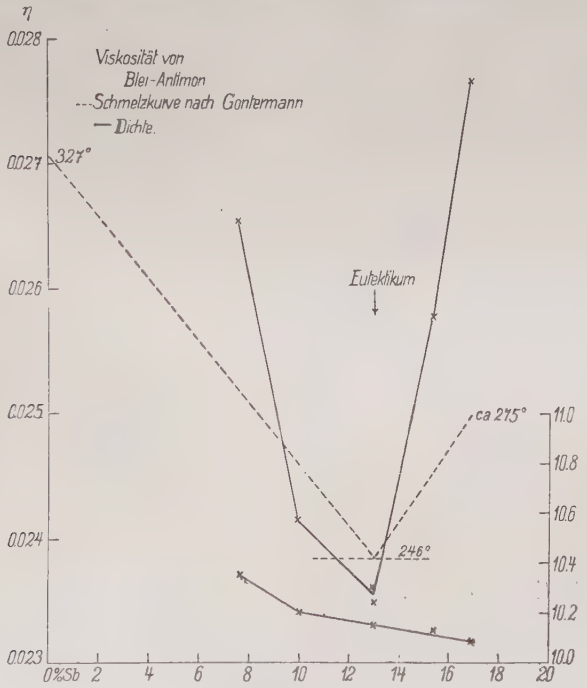

Fig. 11.

timon; für 12.97 % wurde $\eta = 0.02354$ gefunden. Zu beiden Seiten steigt die Kurve äußerst steil an; bei 17 % Antimon erreicht η den Wert 0.02768. Auf 1 % Konzentrationsunterschied steigt die Reibung also um 0.001 cgs Einheiten, d. h. um 4 % ihres Mittelwertes in diesem Gebiet. Das extreme Gefäll mag auf der großen Verschiedenheit der sich gegenseitig beeinflussenden Komponenten beruhen. Vielleicht trägt auch der Umstand, daß die Temperatur bei der

[1] *Mem. R. Ist. Lombardo* **16** (1886—91), 1.
[2] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 419.

Viskositätsmessung (292°) nur wenig über dem Schmelzpunkt des Eutektikums lag (246°), dazu bei, daß das Minimum viel stärker hervortritt als bei Blei-Zinn, wo die Untersuchungstemperatur (280°) etwa 100° höher lag als der Erstarrungspunkt des Eutektikums (181°). Nach O. Faust[1] verhält sich die Viskosität umgekehrt wie der Dampfdruck, sie nimmt ab mit zunehmender Dissoziation der Moleküle. Bei Gemischen nähert sie sich mit steigender Temperatur dem additiv berechneten Wert, da sich die Unterschiede im molekularen Zustand von Mischung und Bestandteilen ausgleichen.[2] Nachdem sich bei den untersuchten Legierungen für das Eutektikum, also die Konzentration größten Dampfdruckes, ein Minimum ergab, ist anzunehmen, daß auch letztere Beziehung für sie gilt, d. h. daß bei genügend hoher Temperatur die Viskosität linear verlaufen würde.

Tabelle 6.

Dichte und Viskosität von Antimon-Blei-Legierungen bei 292°.

Gewichtsprozente		Dichte d	η	η
Antimon	Blei	gefunden	beobachtet	Mittelwert
7.61_5	92.38_5	10.394	0.02654	0.02654
10.02	89.98	10.201	0.02413	0.02413
12.97	87.03	10.157	0.02360 0.02349	0.02354_5
15.40	84.60	10.129	0.02579	0.02579
16.95	83.05	10.087	0.02768	0.02768

Leider mußte sich im Dampfthermostaten die Untersuchung der Blei-Antimonreihe wegen der relativ hohen Schmelzpunkte der Bestandteile auf einen relativ engen Konzentrationsbereich beschränken. Jedoch läßt das denkbar einfache Zustandsdiagramm[3] für den übrigen Teil schwerlich irgendwelche Anomalien erwarten.

V. Rückschlüsse auf die Konstitution.

1. Zwischen der Viskosität fester und geschmolzener Metalle muß ein fundamentaler Unterschied bestehen. Während die Reibung fester Metalle mit steigender Temperatur,

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97; s. auch Smiles, Chemische Konstitution und physik. Eigenschaften, p. 103ff.

[2] Gontermann, l. c.; vgl. Bornemann, l. c.

[3] Treitschke, *Zeitschr. phys. Chem.* **58**, 425; Dunstan, *Trans. Chem. Soc.* **85**, 817; **87**, 11; **91**, 83.

also mit zunehmender Wärmeoszillation, immer mehr wächst, fällt sie vom Schmelzpunkt an anfangs rasch, später langsamer ab. Die Temperaturkoeffizienten sind bei beiden Aggregatzuständen in der Nähe des Schmelzpunktes am größten.

Dunstan[1] hat nach der Dehnungsmethode von Trouton[2] die Viskosität fester Blei-Zinn-Legierungen untersucht und die Reibung der Legierungen größer gefunden als die der Komponenten. Das Eutektikum besitzt nach Dunstan in festem Zustand ein Maximum der Viskosität, in flüssigem dagegen nach meinen Beobachtungen ein Minimum.

2. Das Eutektikum unterscheidet sich also auch in geschmolzenem Zustande scharf von allen anderen Konzentrationen. Da die molekulare Beschaffenheit der Legierungen auf thermoanalytischem und mikrographischem Wege ziemlich genau studiert wurde, ließen sich durch umfassendere Viskositätsmessungen wahrscheinlich allgemeine Beziehungen zwischen Reibung und Konstitution finden. Die Legierungen verhalten sich wie Gemische, bei denen mindestens ein Bestandteil assoziiert ist; das Minimum ist auf Zerfall der Molekularaggregate zurückzuführen.[3]

3. Die Zinn-Wismut-Kurve weist neben dem eutektischen Minimum zwei Maxima auf. Nach den bisherigen Untersuchungen von Treitschke[4], Faust[5], Kurnakow[6] u. a. entspricht eine abnorm hohe Viskosität der Bildung von Molekularkomplexen bzw. -Verbindungen. Doch dürfen natürlich die meist an organischen Gemischen gefundenen Gesetze nicht ohne weiteres auf Metalle übertragen werden.

In der Zusammenstellung von Bornemann[7] findet sich jedoch die Vermutung, bei 30 Atomprozent (= 42 Gewichtsprozent) Bi bestehe eine Verbindung $BiSn_2$. D. Mazotto[8] bestimmte nämlich die Abkühlungszeiten einer Reihe von Sn-Bi-Legierungen und fand bei 95° eine Wärmetönung, welche einer Umwandlung in festem Zustande entspricht. Dieser Effekt wird bei 30 Atomprozent Bi

---

[1] l. c.

[2] *Proc. R. Soc.* **77** (1906), 426; *Phil. Mag.* [6] 8 (1909), 538.

[3] Dunstan, *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **58** (1907), 425.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97.

[6] *Zeitschr. phys. Chem.* **83**, 481; **88**, 401; *C. B.* 1913 und 1914.

[7] l. c.

[8] *Mem. R. Ist. Lombardo* **16**, 1.

am größten und läßt nach Bornemann keine andere Deutung zu, als die Bildung einer Verbindung $BiSn_2$. (Bei Bornemann steht Bi_2Sn; nach dem Diagramm und nach Mazottos Originalarbeit muß es jedoch heißen $BiSn_2$.)

Noch wahrscheinlicher scheint mir die Existenz dieser Verbindung aus Mazottos Schmelzwärmen hervorzugehen. Trägt man diese als Funktion der Konzentration auf, so fallen sie auf der Zinnseite bis etwa 33% Bi, erreichen dann ein Maximum bei 42.5% und fallen darauf steil zum Eutektikum ab.

Das bei 40% Wismut gefundene Reibungsmaximum entspricht also höchstwahrscheinlich der auf thermischem Wege gefundenen Verbindung. (Bei 42.5% wurde keine Messung gemacht.)

Danach war zu vermuten, daß auch das zweite Viskositätsmaximum bei 75% Wismut auf Bildung einer Verbindung beruhte. In der Tat würde die Konzentration 77.8% Wismut und 22.2% Zinn der Formel Bi_2Sn entsprechen. Mazotto hat im Gebiet von ca. 75% Wismut keine Schmelzwärmen gemessen; dagegen sind die Umwandlungswärmen im festen Zustand hier relativ groß, wenn auch das Maximum weniger ausgeprägt ist als bei 40%. Die vorliegende Untersuchung bezweckte kein systematisches Aufsuchen von Verbindungen; doch scheint deren Existenz an den bezeichneten Stellen ziemlich sicher erwiesen zu sein.

VI. Parallelen mit anderen Schmelzen.

1. Die Viskosität von Metallen und Legierungen hängt nach S. 23 und 36 vom Abstand der Versuchstemperatur vom Schmelzpunkt ab. Damit stimmt, außer der von Faust gefundenen Beziehung zum Dampfdruck, auch das Resultat einiger Messungen von Lorenz[1] an Metallsalzen überein. Er fand, daß Kalium- und Natriumsalze bei gleicher Entfernung von ihrem Schmelzpunkt annähernd gleiche Viskosität besitzen. Auch Rellstab[2] nimmt an, daß die Viskositäten organischer Substanzen nur bei gleichem Abstand von ihren Schmelzpunkten streng vergleichbar sind.

2. Über die Viskosität geschmolzener Mischungen hat auch Treitschke[3] viele Versuche angestellt. Er konstatierte die Existenz von Verbindungen im flüssigen Zustand; bei höheren Tem-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1912), 97.
[2] Diss. Bonn 1868.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **58** (1907), 425.

peraturen zerfallen sie jedoch allmählich, so daß sich die Viskosität der auf Grund der Mischungsregel berechneten Kurve nähert.

Beck[1] benützte die Viskosität als Kriterium für die Existenz flüssiger Racemate, resp. für den Zerfall der inaktiven Gemische in ihre aktiven Bestandteile beim Schmelzen.

Die innere Reibung von Schmelzen ist also ein empfindlicher Nachweis für unstabile Verbindungen; dasselbe gilt von Lösungen. Nach Kanitz[2] erkennt man die Bildung von Komplexsalzen beim Mischen wässeriger Lösungen an der abnorm hohen Viskosität. Kurnakow[3], Dunstan[4] u. a. konnten in Gemischen organischer Substanzen durch sehr hohe Reibungsmaxima die Bildung von Molekularverbindungen nachweisen. Dies alles spricht dafür, daß auch die bei Legierungen auftretenden Maxima von Verbindungen herrühren, um so mehr, wenn, wie bei Zinn-Wismut, noch thermische Gründe dafür vorliegen und die Konzentration so einfachen Formeln, wie $BiSn_2$ und Bi_2Sn, entspricht.

3. Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß K. Bornemann und P. Müller[5] die elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Legierungen untersucht haben. Die elektrische Leitfähigkeit verläuft im System Blei-Zinn, mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen, nahezu linear. Verbindungen, welche sonst im Leitfähigkeitsdiagramm durch einen ausgezeichneten Punkt markiert sind, wurden in dieser Reihe nicht gefunden. Die Resultate dieser Untersuchung sind durch Bornemann und Rauschenplat[6] bestätigt und erweitert worden. Die Autoren konnten in anderen Systemen bei steigender Temperatur die zunehmende Dissoziation von Verbindungen, wie Cu_3Sb, am Verschwinden des ausgezeichneten Punktes verfolgen. W. Guertler[7] hat die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit zusammengestellt. Allgemeine Beziehungen zwischen Viskosität und Leitfähigkeit derselben Typen von Legierungen konnten bis jetzt nicht gefunden werden.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **48** (1904), 670.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **22** (1897), 336.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **83**, 481; **88**, 401.

[4] *Trans. Chem. Soc.* **85** (1904), 817; **87** (1905), 11; **91** (1907), 83; *Proc. Chem. Soc.* **23** (1907), 19.

[5] *Metallurgie* **7**, 369—408; *C. B* 1910.

[6] *Metallurgie* **9** [15] 473; [16] 505 (1914).

[7] *Z. anorg. Chem.* **51**, 397.

E. Zusammenfassung.

1. Die Viskosität von reinstem „Kahlbaum"-Quecksilber sowie von geschmolzenem Zinn und Wismut wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen, ebenso die innere Reibung von Schmelzen der Legierungsreihen Pb-Sn, Bi-Sn und Pb-Sb bei konstanter Temperatur. Es wurden absichtlich lauter solche Legierungen gewählt, deren Zustandsdiagramm sich in typischer Weise aus zwei Geraden zusammensetzt, welche sich im eutektischen Punkt schneiden.

2. Im Zusammenhang mit den Viskositätsmessungen wurden die Dichten der geschmolzenen Metalle und Legierungen nach der Auftriebsmethode bestimmt.

3. Die Messungen der inneren Reibung wurden in einem Kapillarapparat aus schwer schmelzbarem Glase nach Poiseuilles Methode ausgeführt. Zur Verhinderung der Oxydation der Schmelzen diente Wasserstoff. Die Temperatur wurde durch einen elektrisch geheizten Siedethermostaten eigener Konstruktion konstant gehalten; in einzelnen Fällen trat an dessen Stelle ein Heraeus-Ofen.

4. a) Die für reines Quecksilber gefundene Viskosität-Temperatur-Kurve bestätigt die Messungen von Koch, welcher gleichfalls die Durchflußmethode angewandt hat.

b) Die Messungen an Zinn und Wismut ergeben dagegen beträchtlich niedrigere Werte der Viskosität, als die von Fawsitt aus dem Dämpfungsdekrement einer in der Schmelze schwingenden Scheibe ermittelten Zahlen.

5. Es wurde auf Grund systematischer vergleichender Messungen mit Kapillaren von verschiedener Weite gezeigt, daß sich dann — aber nur dann — ein von der Weite der Kapillare völlig unabhängige Viskosität ergibt, wenn bei der Berechnung die „Hagenbachsche Korrektur" in Rechnung gezogen wird.

6. Die innere Reibung von Zinn (280—389°) und Wismut (280—365°) nimmt mit steigender Temperatur nahezu linear ab; bei gleichem Abstand vom Schmelzpunkt ist für Wismut der Temperaturkoeffizient kleiner als für Quecksilber und Zinn.

7. Die Viskosität der untersuchten geschmolzenen Legierungen läßt sich nicht nach der Mischungsregel berechnen; sie ist teils größer, teils kleiner als diejenige der reinen Komponenten.

8. Dem Eutektikum entspricht bei den beobachteten Temperaturen stets ein Minimum der inneren Reibung; bei Blei-Antimon tritt dies besonders stark hervor.

9. In der Zinn-Wismut-Reihe finden sich außerdem zwei Maxima, deren Konzentration den Verbindungen Bi_2Sn und $BiSn_2$ genau entspricht.

Daß die letztere Verbindung existieren muß, ist von K. Bornemann an Hand der von Mazotto gemessenen Daten der Schmelzwärmen nachgewiesen worden. Für den Konzentrationsbereich von Bi_2Sn fehlen bisher Messungen der Schmelzwärme. Das Studium der Viskosität von Legierungsschmelzen führt somit zum Nachweis von chemischen Verbindungen in der Schmelze, welche sich aus der Schmelzkurve allein nicht ermitteln lassen.

10. Die Dichte-Konzentrationskurven verlaufen dagegen nahe linear. Die Maxima und Minima der Viskosität-Konzentrationskurven rühren also nicht etwa von entsprechenden Extremwerten der Dichten her.

Nachtrag.

Nach Abschluß dieser Arbeit bekam ich Kenntnis von einer in der Internationalen Zeitschrift für Metallographie erschienenen Abhandlung „Experimentelle Bestimmungen der Viskosität bzw. Dichte einiger geschmolzener Metalle und Legierungen" von R. Arpi. Da die in Stockholm durchgeführte Untersuchung teilweise auch von mir verwendete Metalle betrifft, möchte ich kurz auf einige Vergleichspunkte hinweisen. Die von R. Arpi bestimmten Viskositäten von reinem Zinn und Blei sowie von einigen Blei-Zinn-Legierungen sind durchweg niedriger als die von mir für die entsprechende Temperatur gefundenen Werte. Der Unterschied beträgt für Zinn von etwa 300° z. B. $0.0166 - 0.0111 = 0.0055\ cm^{-1}\,g\ sek.^{-1}$, für Wismut von etwa 280° $0.0162 - 0.0146 = 0.0016\ cm^{-1}\,g\ sek.^{-1}$, also bis 33% meiner Resultate.

[1] Bd. 5, Heft 3 (Januar 1914), p. 142.

Ein Vergleich der experimentellen und rechnerischen Methoden gibt jedoch Aufschluß über die Abweichung.

1. Der von R. Arpi verwendete Thermostat, ein elektrisch geheiztes Glasrohr, zeigte die auch von mir beim Heräus-Ofen beobachteten Nachteile; die Temperatur war nur auf eine sehr kurze Strecke (13 cm) annähernd konstant. Der Verfasser mußte daher sehr kurze Kapillaren verwenden, während im Dampfthermostaten auf einer Strecke von 22 cm nur Unterschiede von 0—5° auftraten. Der Kapillarapparat von Arpi faßte nur 1.5 ccm Metall, so daß die Durchflußzeit für Quecksilber 12.76, für andere Metalle höchstens 20 sek. betrug.

2. Die einzelnen Zeitmessungen differieren bis zu 1 sek, d. h. 6% ihres Mittelwerts.

Arpi macht keine Angaben über die Genauigkeit seiner Versuche; sie gründen sich auf Zeitmessungen an Quecksilber, dessen Viskosität der Tabelle von Koch entnommen wurde.

3. Der Hauptgrund für die niedrigeren Werte von Arpi liegt in der Art der Berechnung. Er benützte die Formel

$$\eta' = \frac{\eta \varkappa' \sigma'}{\varkappa \sigma},$$

wobei die Hagenbachsche Korrektur vernachlässigt wird. Aus den auf S. 14 dargelegten Gründen war dies bei meinen Messungen nicht zulässig. Da Arpi mit sehr kurzen Kapillaren arbeitete, wird das Korrektionsglied für seine Bestimmungen groß und sehr verschieden für Metalle verschiedener Dichte. Seine Größe kann aus den Angaben von Arpi berechnet werden; ich habe dies an vier von seinen Resultaten durchgeführt und auch einige meiner Versuche ohne die Korrektur ausgerechnet. Dabei ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung der Resultate bei beiderseitiger Berücksichtigung der Korrektur. (Tabelle 7.)

Die von R. Arpi für Zinn von 299° und Wismut von 366° gefundenen Resultate liegen über seiner Kurve der Mittelwerte, während die beiden anderen mit ihr zusammenfallen. Je genauer offenbar die Messungen sind, desto besser stimmen die korrigierten Resultate überein; die bleibenden Abweichungen sind aus den oben angeführten Gründen leicht erklärlich. Für Arpis Bestimmungen ist die Korrektur durchweg größer als für die meinigen. Wie man

aus der folgenden Tabelle 7 ersieht, weichen die nicht korrigierten Werte viel stärker voneinander ab als die korrigierten.

Tabelle 7.

Berechnung der Viskosität ohne und mit der Hagenbachschen Korrektur.

	η ohne Korrektur	η mit Korrektur	Differenz
Zinn:			
1. R. Arpi: 299° angeg.	0.0111	umgerechnet 0.01586	ca. 5%
Eigene Messung 296°	0.01388	0.01664	
2. R. Arpi: 360° angeg.	0.0103	umgerechnet 0.01397	ca. 2%
Eigene Messung 357°	0.01339	0.01420	
Wismut:			
1. R. Arpi: 366° angeg.	0.0130	umgerechnet 0.0154	ca. 6%
Eigene Messung 365°	0.01425	0.01455	
2. R. Arpi: 335° angeg.	0.0131	umgerechnet 0.01565	ca. 3%
Eigener Wert, interpol.	—	0.01515	

Für die Notwendigkeit der Korrektur scheint mir außer obiger Tabelle noch der folgende Versuch von mir mit Zinn von 280° zu sprechen:

	η ohne Korrektur	η mit Korrektur
Enge Kapillare	0.01572	0.01674
Weite Kapillare	0.01433	0.01682
Differenz	$+0.00139 = 10\%$	$-0.00008 = 0.2\%$

Die mit Kapillaren von ganz verschiedenen Radien erhaltenen Werte stimmen bei Anwendung der Korrektur vollständig überein, während sich ohne letztere eine Differenz von 10% ergibt. Das mit einer weiten Kapillare gewonnene Resultat nähert sich bei Berücksichtigung des Korrektionsgliedes dem mit der engen Kapillare gemessenen Wert; da dieser als der genauere anzusehen ist, rechtfertigt sich aus diesem wie aus den vorhergehenden Gründen die Anwendung der Hagenbachschen Korrektur.

4. Aus der Reihe der Blei-Zinn-Legierungen untersuchte R. Arpi fünf Konzentrationen, worunter die eutektische, bei wechselnden Temperaturen zwischen 211° und 540°. Daraus berechnete er die Viskositäts-Konzentrationskurven für 300°, 400° und 500°. Die dem Eutektikum (36%) zunächstliegenden Konzentrationen sind jedoch relativ weit von ersterem entfernt (etwa 28 und 53 Gewichtsprozente), so daß das von mir beobachtete Minimum bei 280° Arpi

bei 300° offenbar entging; ob es bei höheren Temperaturen noch auftritt, ist höchst zweifelhaft. Es wäre interessant, die Frage weiter zu verfolgen; sehr wahrscheinlich ist die Viskosität wie die Leitfähigkeit ein vorzügliches Mittel zur Bestimmung der Entmischungstemperatur flüssiger Legierungen.

Basel. Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1915.

Vita.

Am 31. Oktober 1889 wurde ich in Basel geboren als Tochter des Reallehrers Dr. Benjamin Plüss und dessen Frau Gretjen, geb. Scheepker. Nach Absolvierung der Primar- und Töchterschule meiner Vaterstadt erlangte ich das Maturitätszeugnis des Basler Gymnasiums und begann im Frühling 1910 das Studium der Naturwissenschaften an der Universität Basel. Hier beschäftigte ich mich bis zum Sommer 1912 hauptsächlich mit anorganischer Chemie. Das Wintersemester 1912—13 verbrachte ich in München, wo ich im Laboratorium von Dr. Bender und Dr. Hobein arbeitete. Daneben besuchte ich an der Ludwig-Maximilian-Universität Vorlesungen und Praktika der H. H. Burger, Geiger, Graetz, von Groth, Hegi, von der Leyen und Meyer.

Nachdem ich in Basel das organische Verbandsexamen bestanden hatte, begann ich unter Leitung des Herrn Prof. A. L. Bernoulli die vorliegende Untersuchung. Sie wurde vom Herbst 1913 bis zum Frühling 1915 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel durchgeführt.

Während meiner Basler Studienzeit nahm ich teil an den Vorlesungen und Praktika der H. H. Bernoulli, von Bunge, Fichter, Fischer †, Fueter, Gessler, Hagenbach, Joël, Matthies, Roches, Rupe, Senn, Veillon, Zickendraht und Zschokke. All meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.

Margaretha Plüss.